

## 明細書

## 高純度シリコンの製造方法及び装置

## 5 技術分野

本発明は、四塩化珪素と亜鉛の気相反応による高純度シリコンの製造方法及び装置に関し、より詳細には太陽電池用として好ましく使用される高純度シリコンを高い反応効率であるいは不純物の混入を最小限に抑制しながら製造する方法及び装置に関する。

10

## 発明の背景

従来から太陽電池用シリコンは、半導体用シリコンの不適合品が多く使用されているが、そのような場合には、今後の太陽電池の飛躍的な需要に応えられるだけの供給が伴わないという問題が残されている。このようなことから、独自にシリコン結晶を製造する方法として、溶融亜鉛と四塩化珪素を反応させるいわゆる金属溶融法が知られているがその場合は製品が粉状となり、後処理の煩雑さや不純物処理の難しさ並びにキャスティングの困難さの為、高コストとなり、実用化されるに至っていない。

15

20

このために気相亜鉛還元法によるシリコン製造が提案されているが、シリコンとともに重量比で約10倍の塩化亜鉛が副生し、その処理が問題となりやすく実用化はごく一部に限られている。最近では特開平11-92130に記載のように、溶融亜鉛表面に四塩化珪素を吹き付けることによってシリコンを得、さらに生成する塩化亜鉛を電気分解して亜鉛金属を取り出すと共に、生成する塩素を塩化水素として四塩化珪素製造に使う方法が提案されている。塩化亜鉛の再利用という点では目的を達成しているが、生成シリコンは溶融亜鉛との混合体であるためにシリコンそれ自体が微細な粒子とな

ってしまうこと、従って生成シリコン粒子の表面積が大きくなりそのために高純度化が困難になると言う問題点があった。またモノシランやジシラン、トリクロロシランを原料とする方法があるがこれについてはその反応率が低く従ってエネルギー消費が大きくなるという問題と共に、併存する水素の回収があわせて問題となっているが、

- 5 水素に限らず、副生する塩素乃至塩酸の取り扱いにも問題がある。また還元剤として高価な水素を使用するので、製造コストの低下が難しいとされている。

- 一方これらによって得た多結晶あるいは粉末状のシリコンから単結晶シリコンを得るためには、粒の大きさが大きく相対的に表面積の小さなシリコン多結晶の場合は、粒子表面への不純物の吸着、特に酸素の吸着が少ないので、問題は少ないが、粉末状
- 10 の表面積の大きな粒子の場合は、バルク部分が高純度であっても、表面吸着物質が不純物要因となるために、結晶製造装置への投入前に、表面の吸着物除去を行う必要があり、作業が煩雑になると共に、廃棄物処理などの必要性も合わせて生じており、それ故どうしても製造コストが嵩むという結果となっている。しかも常法によるとまずシリコン粉体、あるいは微結晶を製造するために高温処理を行い、それを冷却し、更
- 15 に結晶成長のために昇温熔融と煩雑な操作を必要とすると共に、加熱/冷却を繰り返すようになり、エネルギー消費上からも問題であった。特にこれらは、工程ごとに独立しているから、作業性が良いとはいえないものの、熱の出入りを含むこれらの作業は高付加価値の電子デバイス用としてはまだ許容限度であるかも知れないが、今後の主用途と考えられる太陽電池用では、多量に使う代わりに、その価格が安価であり、
- 20 しかも製造時のエネルギー消費の少ないことが重要な達成課題であるが。これらにまで言及した技術は今までに知られていない。

- 上記に示したように従来技術はいずれもシリコンを固体としてあるいは結晶として生成させることに主眼点が置かれており、生成した結晶塊、あるいは粉体が空気中にさらされることを前提としており、単結晶、あるいは結晶の発達した多結晶を製造す
- 25 る場合には一度取り出したものを必要に応じて再精製してから再び溶解、結晶化とい

う作業を行っており、少なくとも再溶解のための余分なエネルギーが必要であるという問題点があった。またあらかじめシリコンの塊あるいは粉体を作る時に、空気中にさらされることを前提としているために、不純物吸着を最小とするためにシリコン原料の製造に当たっては、出来るだけ塊状のシリコンの製造が可能な条件が所用される

5 結果、理屈の上で最も容易であり単純化できる、塩化珪素の亜鉛による還元方法が商業生産では事実上使えないと言う問題点を残していた。最近では反応炉からシリコンを熔融状態で取り出す試みがなされているが、温度が高くなることから、副成する塩酸の腐食問題や生成シリコンと炉壁内面とが反応することによる、反応炉の短寿命化などの問題があり、その活用も完全ではないという問題があった。

10 更に従来の四塩化珪素と亜鉛の気相反応による高純度シリコン製造の際に、反応炉の小型化や反応の効率化が図ればより望ましいことは言うまでもない。

#### 発明の開示

本発明の目的は上記の問題点を解決し、これにより反応効率を改善して得られるシリコンの結晶性を向上させることのできる結晶性シリコンの製造方法、及び製造装置  
15 を提供することである。

従って本発明は、第1に、四塩化珪素と亜鉛とを反応炉内において気相反応を行わせしめ高純度多結晶シリコンを製造する方法において、910℃以上の内部温度に維持された反応炉内に予めシリコン種結晶を投入し該種結晶上にシリコンを析出せしめること  
20 とを特徴とする結晶性シリコンの製造方法（以下第1発明という）である。

第1発明によると次のような効果が得られ、これらによりエネルギー面及び環境面から特に優れたバルク多結晶シリコンを得ることが出来る。

（1） 四塩化珪素と亜鉛との気相反応により生成するシリコンを種結晶シリコン上にそのハビットに従って生成させる事ができ、これにより太陽電池等を製造する多  
25 結晶シリコンをバルクとして高効率で製造することが出来るので、シリコンの歩留ま

りが極めて良くなる。

(2) シリコンの製造に掛かるエネルギー消費を極めて小さく保持することが可能となる。

(3) しかも生成したシリコンは従来の同様なプロセスではほぼ非晶質であったものが、結晶性の良好な多結晶であり、安定性と、エネルギー効率に優れたシリコンとして得られる。

(4) 反応生成物である塩化亜鉛は電解により原材料である亜鉛に戻すと共に、塩素は四塩化珪素原料としてリサイクルするようにすることも可能で、このような構成とすると、殆ど廃棄物を出さずにすむ。

10 本発明は第2に、四塩化珪素と亜鉛とを、内壁温度をシリコンの融点以上の温度に保持した反応溶融炉内にて気相反応を行わせ、該反応溶融炉内にて生成したシリコン融体を凝集させ溶融シリコンを得ることを特徴とするシリコンの製造方法（以下第2発明という）である。

第2発明でも次のような効果が得られ、これらによりエネルギー面及び環境面から  
15 特に優れたバルク多結晶シリコンを得ることが出来る。

(1) 四塩化珪素と亜鉛との気相反応によりシリコン生成を行う反応溶融炉の内  
壁温度をシリコンの融点以上の温度に保持しているため、霧状として生成すると考え  
られているシリコンが反応溶融炉の内壁に付着することなく凝集できる。従って太陽  
電池等を製造するための結晶性シリコンをバルクとして高効率で製造することが出来  
20 るので、シリコンの歩留まりが極めて良くなる。

(2) 連続プロセスであり、生成した溶融シリコンをそのまま結晶化するので製  
造に掛かるエネルギー消費を極めて小さく保持することが可能となる。

(3) しかも生成したシリコンは多結晶から、単結晶に近い結晶性の良好な状態  
とすることが出来、それ故不純物も極めて低くすることが出来るようになる。

25 (4) 反応生成物である塩化亜鉛は液体としてそのまま溶融塩電解により原材料

である亜鉛に戻すと共に、塩素は四塩化珪素原料としてリサイクルするようにすることも可能で、このような構成とすると、殆ど廃棄物を出さずにすむ。

本発明は第3に、四塩化珪素と亜鉛とを反応炉内において気相反応を行わせ高純度多結晶シリコンを製造する方法において、前記気相反応を 907~1410℃の内部温度を有する前記反応炉内にて行ってシリコン結晶を析出せしめた後、該反応炉内温度を 1,410℃以上に昇温して該結晶シリコンを溶融し、その後融液として反応炉外の容器に移液し、該容器内で 1410℃以下に冷却して固化又は再結晶化することを特徴とする多結晶シリコンの製造方法（以下第3発明という）である。

第3発明でも次のような効果が得られ、これらによりエネルギー面及び環境面から特に優れたバルク多結晶シリコンを得ることが出来る。

(1) 従来の気相反応によるシリコン製造では、得られるシリコンが粉末状となって反応炉内壁に付着するため、内壁からの分離が煩雑で該分離に伴って不純物の混入が顕著に起こっていたが、第3発明では生成シリコンを炉中で融体化し、しかる後に融液として取り出し固化乃至再結晶化する事によって、高純度シリコンのバルク結晶を得ることが可能となる。従って太陽電池等を製造する多結晶シリコンをバルクとして連続的に高効率で製造することが出来るので、シリコンの歩留まりが極めて良くなる。

(2) シリコンの精製、製造が実質的に反応炉内で出来、製品は多結晶として得られるので、製品品質が高く、且つ連続運転が可能であるため製造にかかる手間も最小限に押さえることが出来る。

(3) 反応系は高温を保持したまま連続運転が可能等シリコンの製造に掛かるエネルギー消費を極めて小さく保持することが出来る。

(4) しかも生成したシリコンは、従来の同様なプロセスではほぼ非晶質であったものが、結晶性の良好な多結晶であり、安定性と、エネルギー効率に優れている。

(5) 反応生成物である塩化亜鉛は電解により原材料である亜鉛に戻すと共に、

塩素は四塩化珪素原料としてリサイクルするようにすることも可能で、このような構成とすると、殆ど廃棄物を出さずにすむ。

本発明は第4に、高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度  
5 以上に保持されたシリコン保持槽に導き、冷却固化することを特徴とする高純度シリコンの製造方法（以下第4発明という）である。

第4発明でも次のような効果が得られ、これらによりエネルギー面及び環境面から特に優れたバルクシリコンを得ることが出来る。

(1) 第2発明の場合と同様に、シリコンが反応溶融炉の内壁に付着することなく凝集できる。従って太陽電池等を製造するための結晶性シリコンをバルクとして高  
10 効率で製造することが出来るので、シリコンの歩留まりが極めて良くなる。

(2) 得られる製品の品質が高く、且つ連続運転が可能であるため製造にかかる手間も最小限に押さえることが出来る。

(3) 反応系は高温を保持したまま連続運転が可能等シリコンの製造に掛かるエ  
15 ネルギー消費を極めて小さく保持することが出来る。

(4) しかも生成したシリコンは、従来の同様なプロセスではほぼ非晶質であったものが、結晶性の良好な多結晶であり、安定性と、エネルギー効率に優れている。

(5) 反応生成物である塩化亜鉛は雰囲気ガスとして使用でき、殆ど廃棄物を出  
さずにすむ。

20 本発明は第5に、四塩化珪素を原料として高純度シリコンを製造するに当たり 1) 反応炉内塩化亜鉛ガス中で四塩化珪素と金属亜鉛を気相で反応させる工程と、2) 生成した金属シリコンを融液の状態でガスと分離し、3) 塩化亜鉛ガスの一部を分離し冷却して液状にする工程と、4) 液状の塩化亜鉛を電解して塩素ガスと溶融亜鉛を生成させる工程と、5) 生成した溶融亜鉛を加熱気化し、反応炉に送る工程と、6) 電  
25 解により発生した塩素ガスを組成シリコンと反応させて粗製四塩化珪素を生成する工

程と、7) 該粗製四塩化珪素を蒸留精製する工程と、8) 精製四塩化珪素を気化して反応炉に送る工程とを含んで成ることを特徴とする高純度シリコンの製造方法（以下第5発明という）である。

5 第5発明でも次のような効果が得られ、特に従来から最も簡単な反応で、最もエネルギーの消費が少なくて済むが高純度化が困難であった、四塩化珪素の亜鉛による還元法によるシリコンの製造を可能にできる。

（1）半導体グレードとして使用できる、高純度シリコンが容易に製造できる。

（2）高温度を保持したままで全てのプロセスを行うことにより、従来の亜鉛還元法によるシリコン製造よりも更に省エネルギー化をはかることが可能となる。

10 （3）生産プロセスの簡易化を図ることが可能となる。

（4）高温反応にもかかわらず、反応炉を含む製造設備の消耗を極端に減らし、製品純度を極めて高く保持することが可能となる。

本発明は第6に、四塩化珪素と亜鉛を気相で反応させて固体ないし液体のシリコンと気体塩化亜鉛を得るシリコン製造用反応炉において、反応炉部とその下方にあるシリコン貯留部からなり反応炉に反応ガスの入り口と反応で生成した塩化亜鉛ガスの出口を有し、更に反応炉内に反応により生成した固体ないし液体シリコンを捕集する加熱機構を有する耐熱・導電性のトラップを有し、反応ガスの供給中或いは供給停止後に該トラップをシリコンの熔融温度以上に加熱して生成したシリコンを液状として後シリコン貯留部に送るようにしたことを特徴とするシリコン製造装置（以下第6発明  
20 という）である。

第6発明でもエネルギー面及び環境面から特に優れたバルクシリコンを得ることが出来る他、次のような効果が得られる。

つまり第6発明により、従来針状の微細結晶しか得られないので高純度化が困難とされた四塩化珪素を原料としたシリコンの製造において高純度の塊状の結晶が得られる。またこれにより、消費エネルギーはシリコン→ 四塩化珪素の反応が極めて早く、  
25

また一方的であり、また四塩化珪素 + 亜鉛 → シリコン + 塩化亜鉛も気相反応ではシリコンのみが系外に出るので極めて早いしかも一方的な反応であるので、装置が極めて小型であり、しかも反応が早く製造能力が極めて高いという効果と共に、消費エネルギーが極めて小さく計算上はほぼ 1/10 で良いという多大なる省エネルギー効果がある。更に反応温度をシリコンの融点より低くしたことによって、反応炉内壁とシリコンの反応の可能性が大幅に減ったこと、またシリコンを炉内融解する時間を最小としたことに炉設備そのものの寿命が飛躍的に拡大できるように成り、長期連続運転にでも耐えられるようになったという工業的に大きな意味を持つ効果が得られる。

本発明は第7に、四塩化珪素と亜鉛を気相で反応させて固体ないし液体のシリコンと気体塩化亜鉛を得るシリコンの製造において、該反応を行う反応炉内に反応で生成した固体ないし液体シリコンを捕集する耐熱・導電性のトラップを設置し、反応ガスの供給中或いは供給停止後該トラップをシリコンの熔融温度以上に加熱して該生成シリコンを液状として収集回収するようにしたことを特徴とするシリコンの製造方法（以下第7発明という）である。

第7発明により、実質的に第6発明と同じ効果が得られる。

本発明は第8に、四塩化珪素と亜鉛とを反応炉内において気相反応を行わせしめ高純度シリコンを製造する方法において、反応温度をシリコンの融点より低くするとともに、反応中にシリコンを大気に接触させることなく、生成するシリコンを塊状又は熔融状として得ることを特徴とする高純度シリコンの製造方法（以下第8発明という）である。

第8発明では、反応温度をシリコンの融点より低くしているため、生成シリコンが固化せず、実質的に反応炉の内壁に付着することがなく、更に反応中に大気に接触して酸化されたり不純物混入が起こることがないため、高純度シリコンを高歩留まりで製造できる。

本発明の上記及び他の目的、態様及び利点は、引き続き説明により更に明らかにな



るであろう。

#### 図面の簡単な説明

図1は、第1発明のシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

5 図2は、第2発明のシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

図3は、第3発明のシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

図4は、第4発明のシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

図5は、第5発明のシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

図6は、第6発明のシリコン製造装置である反応炉の一態様を例示する概略縦断面

10 図である。

図7は、図6の反応炉を含むシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

図8は、第6発明のシリコン製造装置である反応炉の他の態様を例示する概略縦断面図である。

図9は、第6発明のシリコン製造装置である反応炉の更に他の態様を例示する概略

15 縦断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 第1発明

第1発明の一態様として、多結晶の高純度シリコン、即ちバルク高純度シリコンを  
20 四塩化珪素と亜鉛の気相反応によって得る際、流動床式、外部加熱式ロータリーキル  
ン型又は固定床式の反応炉を用いることによって連続式且つ小型化し、設備費の低減  
と運転要員の軽減を図ると共に、大量に副生する塩化亜鉛を電解により亜鉛及び塩素  
として回収し、亜鉛は還元用原料として、又塩素は金属シリコンの塩素化用原料とし  
て再使用して、気相亜鉛還元法による太陽電池用等のシリコン製造が実現できる。更  
25 に、システム系外へ不要物質の排出を基本的にはなくすことにより低コスト化と環境

に優しいことを両立させた製造システムが提供できる。

第1発明は前述した構成を有し、四塩化珪素と亜鉛との気相反応により生成するシリコンを種結晶シリコン上にそのハピットに従って生成させる事により高結晶度のバルク多結晶シリコンを得る事が出来る。またシリコン反応後の生成ガスである塩化亜鉛の一部は循環ガスとし、これを反応速度の制御用として使用しても良く、過剰分は  
5 液化分離により回収し電解により原料として、再循環することによって系外への排出物を実質的に無くし、しかも原料を100%有効に使って多結晶バルクシリコンを得ることが出来る。

つまり通常のCVD (Chemical Vapor Deposition) 法に依る薄膜形成法では気相で反応を起こさせて反応物を基板上に生成させることにより薄膜状の反応物を得ることが出来るが、この場合その反応物の結晶性は極めて悪く、非晶質あるいは結晶で生成してもその結晶子サイズはせいぜい50nm程度で、極めて活性で、不安定であるので、このまま製品としてのシリコンとすることは出来ず、再加工によってバルク状のシリコンとすることが必要である。  
10

第1発明は、バルク状シリコンを得るために流動床式、外部加熱式ロータリーキルン型又は固定床式等の反応炉を用いることによりプロセスの改良を目指したものである。バルク形成条件を適正化すること、反応炉内に予め種結晶を配することにより、さらに、好ましくは反応炉内に反応生成物である塩化亜鉛ガスを残留させることにより反応速度を制御して、その状態に従った、すぐれた結晶性を有するバルク結晶を形成する。  
15 20

つまり温度を亜鉛の沸点907℃以上、シリコンの熔融温度1,410℃以下とすると共に、反応ガスを塩化珪素、亜鉛、並びに塩化亜鉛とし、反応炉内に結晶性の優れた種結晶を置くことによって高度な結晶性を有するバルク結晶が得られる。この理由は明確にはなっていないが、通常の結晶成長でも優れた結晶性を有する種があるとそれに従って結晶性の優れた、あるいは同じ方位の結晶が選択的に析出する事は良く知られてい  
25

ることであり、これに 910℃以上の高温で、分解ガスの存在下では、結晶性の良好な結晶の析出が選択的に起こると共に、結晶状態の悪い活性な微粒子は容易に再反応を起こして塩化珪素にもどってしまうことが考えられる。これらの組合せにより結晶性の良好なシリコン結晶が生成すると考えられる。但し、あまり高温であると、材質選  
5 定上の問題が解決できかねるため、反応温度は 1,200℃以下とすることが望ましい。

第 1 発明では反応ガスとしての四塩化珪素と亜鉛とを気体で反応炉内に向流乃至併流的に供給する。温度が 910℃以上では四塩化珪素も亜鉛も蒸気であり気体である。

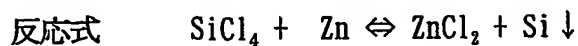
これに対して反応生成物である塩化亜鉛も沸点が 732℃であって気体として存在する  
10 が生成するシリコンは固体であるので種結晶温度を 910℃以上に保つと純粋なシリコ

ンだけが析出する。ただ、通常では、生成したシリコンはいわゆる CVD 法生成物と同じであり、非晶質か、たとえ結晶化していてもその結晶子サイズは 50~100nm 程度という極めて活性な範囲にある。析出シリコンの結晶性をより高度にして安定化するために、ここでは反応炉内にあらかじめ種結晶となる粒状、砂状或いは薄板状の多結  
15 晶シリコンを存在させ、その表面にシリコンを析出させるようにする。これにより結

晶性の良好なシリコンのバルク結晶を形成することが出来るようになる。具体的には、種結晶温度を 910~1,200℃に保持、望ましくは 950~1,150℃に保持し、流動床式の場合、この種結晶表面に四塩化珪素と亜鉛ガスを下部より並流的に吹き付ける。この場合、四塩化珪素と亜鉛との反応は極めて早いために、結晶性の良好なシリコンを得る  
20 ためには反応速度を適正化する必要があるので反応生成物である塩化亜鉛を共存させ

る様にすると共に圧力を制御する。

つまり本シリコン生成の反応は



で示され、可逆反応であるので、原料である  $\text{SiCl}_4$  や  $\text{Zn}$  の相対濃度を増加すると反応は右寄りに進む、つまりシリコンの生成速度が増加する。また、反応炉内の  $\text{ZnCl}_2$  の

濃度が増加すると反応速度が遅くなる。尚ここでシリコンは固体であり系外に出ると  
25

考えて良い。又圧力を高くすることにより、それを緩和する方向に反応が進むために目的反応速度が大きくなり、圧力を低くすると反応速度は遅くなる。反応炉内の圧力は1から5気圧程度に加圧することが望ましい。また供給ガスは理論組成でも良いが操作性の点からは従来のバルク状シリコンを得るのとは異なり、ここでは亜鉛を理論組成よりわずかに多くしておくことがよい。つまりわずかに過剰な亜鉛の一部が、分解して生成した塩素を吸収し、分解塩素が生成したシリコン薄膜中の結晶性の不十分な部分を塩化珪素として浸食することを防ぎ結晶性の良好なシリコン膜を得ることが出来る。但し、四塩化珪素を過剰に加えても本プロセスが成立することは言うまでもない。なお供給ガス並びに雰囲気温度はガスが安定的に存在できる温度で良く、

10 1,000℃程度がよい。

薄膜結晶とは異なり、バルク結晶を成長させるには、上記条件にて、粒状、砂状或いは薄板状の単結晶乃至多結晶の高純度シリコンを種結晶として反応炉内に予め投入しておくことにより、反応により生成したシリコンがこれら種結晶上に積層してバルク結晶として取り出すことが可能となる。但しこの場合、反応速度は薄膜を得る場合に比し相当速くとも良好な結晶が得られることから温度範囲は同様であっても、上記

15 に示したように反応ガスと生成ガスを共存させた上で減圧でなく、加圧状態で運転することが好ましい。これらは目的とする結晶と運転条件によって選択すれば良いことは言うまでもない。

この様にして反応させた後の反応ガスは塩化亜鉛と亜鉛又は/及び四塩化珪素の混合体であるが、反応炉から一部を取り出して、温度を塩化亜鉛の沸点である 732℃以下、望ましくは 650℃程度まで下げることによって塩化亜鉛は液体として分離回収することが望ましい。残った四塩化珪素は原料ガスとしてリサイクルすると共に、塩化亜鉛は電解装置に送って電解により塩素と亜鉛に分解、亜鉛は原料として再利用し、塩素は四塩化珪素の製造に使うことも出来る。

25 当該塩化亜鉛の電気分解は一度塩化亜鉛を冷却して固体で取り出してからでも良い

が、液体として取り出した塩化亜鉛をそのまま電解槽に送りいわゆる溶融塩電解法によって電解することが出来る。底に亜鉛取り出し用のドレインを設けた電解槽の底面の壺状部を生成亜鉛溜めとした電解槽に該塩化亜鉛液を送り、電解を行う。陽極からは塩素ガスが発生するのでこれを上方に集めると共に、後工程の四塩化珪素製造装置

5 に送り、壺部にたまった陰極生成物である亜鉛は適宜ドレインを通じて取り出し、再度原料として使用する。これにより、殆ど廃棄物無しに、バルク多結晶シリコンを製造する事が出来る。

又、反応炉上部に循環ガスと生成シリコンの気体・固体分離槽を設け、循環ガスに伴って上昇する微粒シリコンを分離し反応炉へ戻す事と、これら微粒シリコンが種結

10 晶となり流動床を形成するため、新たに種結晶を加えることなく連続運転が可能であり、生成した粒状製品シリコンは反応炉下部より不連続的に抜き出せばよい。尚、この気体・固体分離槽に関しては構造上の指定は特になく、反応炉の1から5倍程度の空隙を設置するだけでその目的は十分に果たされる。

反応炉及びこれに付随するガス循環系統、製品抜き出し系統に使用する材質は、製

15 品シリコンへの汚染を防ぎ且つ高温の腐食性のガスに耐える事が重要な点であるが、この為にはCVD法により予め内面をシリコンコーティングされた反応炉及び/又は循環ガス系・製品抜き出し系機器類を用いる事が極めて有効である。

## 第2発明

20 第2発明では、高純度シリコン、即ちバルクの高純度シリコン結晶体を四塩化珪素と亜鉛の気相反応を使って得るにあたり、プロセスを単純化すること、原材料のリサイクルをはかることによるプロセスのクローズド化を可能とするによって、より経済性に優れた、また、より高純度のシリコン結晶の製造方法を提供する。

第2発明は、前述した主たる態様以外に、(1) 四塩化珪素と亜鉛とを内部温度1200

25 から1600℃、内壁温度を1410℃から1600℃に保持した反応溶融炉内において気相反

応を行わせしめ熔融シリコンと塩化亜鉛を得、該熔融シリコンを凝集液化し、清澄炉内にて減圧下で脱ガス処理を行った後に、坩堝等の容器に移し徐冷・結晶化する方法、

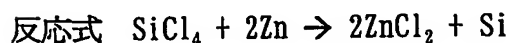
- (2) 反応熔融炉としては旋回反応熔融炉を使用し、四塩化珪素と亜鉛とを内部温度 1200 から 1600℃、内壁温度を 1410℃から 1600℃に保持した該炉内において気相反応を行わせしめ熔融シリコンと塩化亜鉛を得、再溶解炉で溶解し均一化した後、該熔融シリコンを清澄炉に移し減圧下で熔融シリコン中のガスを除去した後、坩堝等の容器に移し、冷却、結晶化する方法する態様を有する。

- この態様では、旋回反応熔融炉を使用し、炉内で、反応ガス並びに反応生成物を回転することによって、反応を均一化すると共に、生成した霧状の液体が互いに衝突することにより、液滴を形成させて分離し、系外に取り出す。この手法を用いると共に、雰囲気ガスを反応生成物である塩化亜鉛とすることによって不純物の混入を完全に防ぎ、また液状シリコンからの結晶化によって、バルク状、また必要に応じて高純度シリコンのインゴットを直接製造することができる。

- 第2発明では、四塩化珪素と亜鉛の反応は反応熔融炉を使用して行うが、この反応熔融炉の部分の温度は 1200℃から 1600℃であり、それを保持することが必要である。但し、生成したシリコンが内壁に付着しないよう内壁温度をシリコンの融点以上又内壁が浸食されない温度である 1410℃から 1600℃に保持する。また炉からの不純物混入を防ぐために炉内表面材質は反応ガスに対して不活性であることが必要である。材質としては特には指定されないが、きわめて不活性であり、しかもたとえ反応が起こっても反応物質と同じで不純物とはならない石英ガラス製の内張を有することが特に好ましい。又、工作性が極めて良く、且つ反応性を有しない酸化マグネシウム製の内張を使用することも好ましい。反応熔融炉の炉内温度は通常シリコンの融点である 1410℃以上で運転されるが、反応熔融炉内では生成シリコンの粒子がきわめて小さいので、1200℃程度でも熔融状態を保持し、旋回反応中で液滴に成長していく。ただ、液滴に成長していく過程で、一部が結晶化して分離する可能性があるので、融点以上

の温度に保持した再溶解炉で溶解を行ない、熔融シリコンとして次工程に進める。

反応ガスは四塩化珪素と亜鉛ガスであるが、これだけでは



に示されるごとく、気相部分では、3分子から2分子のガスが生成する反応となるた

- 5 めに大幅に圧力の低下が起こるので、ここでは雰囲気ガス中にこれらの反応ガスを送り込むことにより圧力の変動を防ぐとともに、反応速度の調整を行う。反応部分の圧力は得には指定されず、反応速度、その滞留時間によって決めればよいが、連続的な反応物質の投入を考慮するとほぼ大気圧とすることが望ましい。なお雰囲気ガスは反応生成物である塩化亜鉛が望ましく、これによって反応の制御を併せて行う。反応速度条件などによっては塩化亜鉛雰囲気ガスに不活性なアルゴンの一部加えることによ
- 10 って、温度変動時その他の圧力変化をより少なくすることも可能である。ここで反応し生成したシリコン並びに塩化亜鉛は下方にある再溶解炉に運ばれ、温度をシリコンの融点以上で保持して完全に溶融体とした後、さらに清澄炉に移動させる。但し反応温度が十分に高い場合は必ずしも再溶解炉を経由しなくても、直接清澄炉に送ること
- 15 も可能である。清澄炉では下部の熔融シリコン部分はシリコンの融点である1410℃以上に保持するが、塩化亜鉛ガスが存在するガスゾーンの温度をそれよりわずかに下げるとともに一部のガスを抜くようにして減圧とし、シリコン液中に含まれる気体の脱気を行う。

- 第2発明では、反応ガスとしての四塩化珪素と亜鉛とを気体で反応炉内に旋回流が生じるように炉壁に向けガス供給する。更に反応を均一に進めるためには、これらの
- 20 原料は向流的に供給し、乱気流的にして反応を促進させることが望ましい。これによって反応がより早く進み、反応生成物である霧状のシリコンは中央部に集まるようになり、シリコン同士の衝突によって、液滴に成長し、重力により下方に落下していく。
- 供給ガス温度は特には指定されないが、炉内温度の低下が起こらないことが必要であること、また供給反応ガスが安定的にガス状態を保持するために塩化珪素は100℃以
- 25

上、また亜鉛は 950℃以上であることが望ましい。

雰囲気ガスとして塩化亜鉛または塩化亜鉛と不活性ガスであるアルゴンガスの混合ガスを使用できる。塩化亜鉛は本シリコン製造における反応生成物であり、不純物の要素にはならず、また製品であるシリコンに対しても殆ど影響しないので雰囲気ガス

5 として最適である。また塩化亜鉛を反応場に置くことによって反応の制御が可能となる。すなわち本シリコン生成の反応は前述の反応式で示され、可逆反応であるので、原料である  $\text{SiCl}_4$  や  $\text{Zn}$  の相対濃度を増加すると反応は右寄りに進む、つまりシリコンの生成速度が増加する。また、反応場内に  $\text{ZnCl}_2$  の濃度が増加すると反応速度が遅くなる。尚ここでシリコンは融体又は固体であり系外に出ると考えて良い。又圧力を高くすることにより、それを緩和する方向に反応が進むために目的反応速度が大きくなり、圧力を低くすると反応速度は遅くなる。この圧力の制御は塩化亜鉛によって制御できる。また当然のことながら、反応温度を高くすれば反応速度が上昇する。これらを考慮すると本プロセスでは大気圧か大気圧よりわずかに高い程度が望ましいが、運

10 転条件によって決定すればよい。

15 このようにして反応が行われるが雰囲気ガスの回転によって生成した液状のシリコンは最初霧状の極めて小さい液滴であるが、これがガス流の中で互いに衝突して、成長し、液滴になると同時に、下方に落ちていき、下方にある再溶解炉あるいは清澄炉に導かれる。この時、雰囲気ガスである塩化亜鉛の一部も同様に再溶解炉あるいは清澄炉に導かれ、反応溶解炉部分から取り除かれることによって一定ガス雰囲気に保持

20 され連続的に反応を進めることが可能になる。

シリコンは再溶解炉で加温され、完全に溶解されると共に、清澄炉に送られる。尚反応溶解炉の運転をシリコンの融解温度より高くしてシリコンが完全な熔融状態となっている場合は清澄炉に直接持っていくことが出来る。ただ通常は、再溶解炉に入れて、十分に温度を上げ、融体を均一にすると共に含まれる可能性のある、ガスの一部

25 を除去し、清澄炉に送ることが望ましい。尚清澄炉と反応溶解炉部分、あるいは再溶



解部分はバルブによって隔離できることが必要な場合も出てくる。つまり反応溶融炉による反応は完全に連続的に行わせることが可能であるが、シリコンの取り出し部分がバッチ式となる場合で、その際はその隔離を行う必要が起こるのである。

- 5 清澄炉の構造は上部にガスだめと排気機構を有し、下部が液だめとなったものである。必要に応じて液部の攪拌が行えるようになっていたことが望ましい。ガス部分の排気はポンプでも良いが、排気管の外側で、温度を塩化亜鉛の沸点より低くして、塩化亜鉛ガスを液化することによっても良い。これによって極めて強い負圧となるので、溶融シリコン中に含まれる塩化亜鉛などの反応ガスが除去される。ガス除去後にこの溶融シリコンは結晶化のための坩堝等の容器に移して、結晶化させる。結晶化条件は
- 10 特には指定されないが融体を保持しながら、容器下部から冷却をしていき、下部から上部に向かって徐々に結晶化することによって、融体中の不純物を上方に移動させることによって、得られるシリコン結晶の精製をさらに行うことが望ましく、いわゆるゾーンメルティングと同等となり、多結晶であっても結晶グレインを大きくして、単結晶に近い特性を与えることが出来るようになる。グレインの調整は冷却速度により、
- 15 必要に応じてそれを調整する。

冷却により液化した塩化亜鉛は必要に応じて、反応溶融炉の雰囲気ガスとして使用することが出来るが、大部分は系外に取り出して、電解装置に送って電解により塩素と亜鉛に分解する。亜鉛は原料の還元ガスとして再利用し、塩素は四塩化珪素の製造に使うことが出来る。

- 20 塩化亜鉛の電気分解は一度塩化亜鉛を冷却して固体で取り出してからでも良いが、液体として取り出した塩化亜鉛をそのまま電解槽に送りいわゆる溶融塩電解法によって電解することが出来る。つまり底に亜鉛取り出し用のドレインを設けた電解槽の底面の壺部を生成亜鉛溜めとした電解槽に該塩化亜鉛液を送り、電解を行う。陽極からは塩素ガスが出るのでこれを上方に集めると共に、後工程の四塩化珪素製造装置に送
- 25 り、壺部にたまった陰極生成物である亜鉛は適宜ドレインを通じて取り出し、再度原

料として使用する。

これにより、殆ど廃棄物無しに、シリコン結晶を製造する事が出来る。

すでに示したが、反応溶融炉ばかりでなく、再溶解炉、清澄炉並びに、これに付随するガス循環系統、製品抜き出し系統に使用する材質は、製品シリコンへの汚染を防ぎ且つ高温に耐え、しかも高温の腐食性のガスに耐える事が重要な点であり、ここでは接液、接ガス部分を石英ガラスとすることによって、たとえ部分反応が起こっても、不純物とはならない工夫をしている。但し、このほかに上記条件、特にシリコン融体に対する反応性が全くない材料、例えば酸化マグネシウム等であればそれを使用することも可能である。

10

### 第3発明

第3発明は、主に太陽電池用多結晶の高純度シリコン、即ちバルク状高純度シリコンを四塩化珪素と亜鉛の気相反応によって得るにあたり、反応により生成したシリコンを最小限の工程で多結晶高純度シリコンとして得る方法に関する。

15 第3発明は前述した主たる態様以外に、反応炉内にてシリコンを析出させた後に、反応ガスの供給を停止したり、反応炉内を減圧にしたりしても良い。反応及び結晶化終了後に減圧にした反応炉内でシリコン融液中に溶解した不純物成分をガスとして取り除くことができる。更に該融液を坩堝などの容器に移行して徐冷することにより、外気に取り出すことなく、任意の大きさを有する、多結晶バルク状結晶として得ることが出来る。

20

第3発明では、シリコンの生成を四塩化珪素と亜鉛との反応によって行い、生成物としてシリコンと塩化亜鉛を得る。この方法の特徴として、(1) 反応が極めて早いこと、(2) また反応温度範囲によるが1,000℃以上では四塩化珪素、亜鉛、及び反応生成物である塩化亜鉛が共に気体であり、生成物であるシリコンのみが固体となり、生成したシリコンと原料、反応生成物である塩化亜鉛との分離が容易であること、(3)

25

反応生成物である塩化亜鉛は直接の電解によって塩素と亜鉛に分解でき、塩素は原料のシリコンと反応させて四塩化珪素の製造に、又亜鉛はそのまま原材料として反応に使用できるので、ほぼ完全なクロースド化が出来る、等がある。その一方、(1) 生成したシリコンは一般に粉末状乃至針状晶であり、反応炉の炉壁面に付着しているために、取り扱いに注意を要すること、(2) 大気中に取り出す時に、空気と触れて表面に不純物となる酸素を吸着するので、その除去、精製を必須条件とするという問題点を有していた。

第3発明では生成シリコンを炉中で融体化し、しかる後に融液として取り出し固化乃至再結晶化する事によって、高純度シリコンのバルク結晶を得ることを可能にする。

10 使用する反応炉の形式は特には指定されず、流動床式、ロータリーキルン式或いは固定床式等のいずれでも良い。この場合、主に壁面にシリコンが形成され、それを炉中で溶融してしまうので、溶融シリコンと反応が起こらないよう、内壁は石英ガラスや高純度酸化マグネシウムセラミックスであることが望ましく、特に石英ガラス内張を有することが望ましい。この炉中に反応ガスである四塩化珪素と亜鉛をガス状で送り込み反応を起こさせてシリコンと塩化亜鉛ガスを生成させる。この時、供給ガスが四塩化珪素と亜鉛だけでは反応及び結晶化が早く進みすぎる可能性があり、生成したシリコン中にこれらのガスがトラップされる可能性があるが、反応生成物である塩化

15 亜鉛ガスを雰囲気ガスとして残すことによってこれを制御する事ができる。

反応式は前述の通りで、反応の平衡に関しても前述の通りである。

20 更に反応炉内に予めシリコンの種結晶を配することにより、すぐれた結晶性を有し、含有不純物のより少ないバルク結晶を形成できるのも前述と同様である。

反応ガス組成を反応速度が早くなる条件、つまり塩化亜鉛の量比を減らすとシリコンの析出速度は速くなり、微細な非晶又は結晶の集積となってしまう。と同時に生成シリコン中の不純物が増加する。一方塩化亜鉛ガスが大過剰の場合は核生成が少なくなり結晶成長が優先される結果、良く発達した針状晶が得られるが、生産量が減って

25

しまう。これは運転温度によっても変化するので温度、ガス組成を合わせて合目的な状態にしておくことが必要である。尚、反応炉内にシリコンの種結晶が入っているとそのハビットに従った成長があるようであり、針状晶が得られ易くなり、シリコン内への不純物の巻き込みをより少なくすることが出来る。

- 5      このようにして反応炉内にシリコンを成長させるが、ある程度成長したところで、反応ガスの供給を止め、反応が止まったところで、必要に応じて、雰囲気ガスを抜き、炉温を 1,410℃以上、つまり、シリコンの融点以上に上昇させる。この時、雰囲気ガスを抜き減圧とするには、外部に反応生成ガス冷却器を設置し、塩化亜鉛の沸点である 732℃以下とすれば未反応亜鉛も液化除去され減圧となるため、特に減圧ポンプ或
- 10    いはブローワー等の手段を使うことなく達成可能である。

- 第3発明の一態様として雰囲気ガスに反応生成物である塩化亜鉛を使用することがあり、アルゴン等の不活性ガスを使用する場合との大きな差異が生じる。以上によって析出或いは晶出したシリコンは加温により融液となり、中に含まれる揮発性の未反応物や不純物がガスとなってシリコン中から除かれる。又、これによって、生成した
- 15    シリコンは融液になると共に減圧下で含有する揮発物質が除かれることによって実質的に精製され、シックスナイン以上の高純度を有するシリコン融液が生成すると共に、坩堝等に移液後、結晶化炉に送られ保持される。尚この時の温度はシリコンの融点である 1,410℃以上であることは勿論であるが、高温になるほど不純物の除去には有効であるが、シリコンの蒸気圧が高くなってしまいシリコン自身が揮散してしまうこと
- 20    による収率の低下が起こるので、上限は 1,600℃が好ましい。尚石英ガラスを炉内壁に使用した場合、1,600℃以上では炉内壁の損傷が極端に早くなるという点からも 1,600℃以下であることが望ましい。

- このようにして精製し溶融化されたシリコン融液は、坩堝或いは結晶化容器に入れて徐冷して結晶化する。結晶化の条件は特には指定されないが、1,300～1,400℃、つまりシリコンの固化温度よりわずかに低い温度に保持した坩堝、或いは結晶化容器に
- 25

注いで結晶化を行うことが望ましい。つまり、冷却速度が早いと、結晶にひずみや割れが起こりやすくなると共に、グレインサイズが小さくなり、太陽電池用等として十分な特性を示しにくくなる場合があるので注意を要する。

- 一方第3発明の他の態様として、反応生成物である塩化亜鉛は液状を保つ温度で溶融塩電解を行い、陽極で塩素を生成し、陰極に亜鉛を生成させることができる。塩化亜鉛の電気分解は一度塩化亜鉛を冷却して固体で取り出してからでも良いが、反応炉の減圧時に液体として取り出した塩化亜鉛をそのまま電解槽に送りいわゆる溶融塩電解法によって電解することが出来る。底に亜鉛取り出し用のドレイン抜き口を設けた電解槽の底面の壺部を生成亜鉛溜めとした電解槽に該塩化亜鉛液を送り、電解を行う。
- 10 陽極からは塩素ガスが出るのでこれを上方に集めると共に、後工程の四塩化珪素製造装置に送り、又底部の陰極生成物である亜鉛は適宜ドレイン抜き口を通じて取り出し、再度原料として使用できる。これにより、殆ど廃棄物無しに、シリコン多結晶を得ることが出来る。

- 反応炉及びこれに付随するガス循環系統、製品抜き出し系統に使用する材質は、製品シリコンへの汚染を防ぎ且つ高温の腐食性のガスに耐える事が重要な点であり、特に反応炉はシリコン融液が主に炉壁面に接触して移動するようになるのでシリコン融液とも反応しないことが重要であり、この為には壁面は石英ガラスや高純度酸化マグネシウム、特に石英ガラスが極めて有効である。
- 15

#### 20 第4発明

第4発明は、容易な方法によって、シリコンの生産から結晶化までを一貫して行い、空气中への中間的な取り出しなしに、必要な結晶あるいは塊状体を連続して製造でき、更に製造時の製造設備からの不純物混入を最小限とすると共に、製造設備の消耗を最小限として、長寿命の設備を与えることのできるシリコンの製造方法に関するものである。

25

第4発明は、前述した主たる態様以外に、(1) 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスをを行った後に単結晶製造装置にて単結晶シリコンとして取り出すことを特徴とする高純度単結晶シリコンの製造方法、(2) 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛ガス雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコンの溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスをを行った後に冷却槽に送り多結晶シリコンとする事を特徴とする高純度シリコンの製造方法、(3) 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスをを行った後に半急冷して粒状シリコンとする事を特徴とする高純度シリコンの製造方法の各態様を含む。

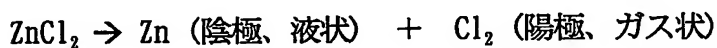
第4発明では、四塩化珪素の還元によるシリコンの製造にあたり生成したシリコンを融体とすることによって、従来問題となっていた生成シリコンの形状が微粉体となり、比表面積が大きくなる事を防ぎ、表面吸着を防ぐと共に、融体の状態を保ったまま、外部に取り出すことなく、従って不純物混入の問題が起こらないこと、更に融体のままで製造時に混入するガス等の可能な不純物を除去した後に直接結晶化装置、あるいは高純度シリコン塊製造装置に送ることによって必要な熱エネルギーを最小限にすることが可能とする。またこれらを行う反応装置並びに生成したシリコン保持装置の壁側をシリコンの融点より低く保持することにより、壁表面に固体シリコンが析出して、融体シリコンは反応槽、保持槽と直接接触しないので、不純物の混入を防ぐと共に、反応槽、保持槽の消耗防ぐことが出来るようになり長期間にわたり安定したシリコンの製造が可能となる。

粗製シリコンから高純度シリコンの生成に当たって、ここでは原料金属珪素と塩素を反応させて四塩化珪素とし、必要に応じて蒸留を行って不純物の除去を行った後、

これを反応塔に送り亜鉛による還元を行う。反応塔内部は1000℃から1500℃に保持され、雰囲気ガスとして塩化亜鉛を充填しておく。尚1000℃から1500℃では、雰囲気ガスの塩化亜鉛、四塩化珪素並びに、還元材である亜鉛は気体である。従って四塩化珪素は気体のままこの温度下で気相反応を行うことによって珪素が析出する。つまり反

5 応式、 $\text{SiCl}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Si} + \text{ZnCl}_2$  の反応ではSiのみが液体あるいは固体としてガス反応系から除けるので、常にSiの生成反応が進む様になっており、反応温度が高いため反応速度が極めて速くなる。反応速度の調整は雰囲気ガスである塩化亜鉛の分圧のコントロールによる。特には指定されないが塩化亜鉛雰囲気は大気圧より若干高い程度が最適である。

- 10 供給する四塩化珪素と亜鉛の比率は理論値割合で良い。またいずれかを過剰にする場合は亜鉛を過剰とすることがよい。つまり、四塩化珪素が過剰になると過剰四塩化珪素の一部が生成したシリコンと反応して二塩化珪素になる可能性がありわずかではあるが効率が低下する。亜鉛が過剰な場合は生成物に問題ないが、雰囲気ガス組成が崩れる可能性があるため、定期的に雰囲気ガス分析を行い、ガスの導入量を制御することが望ましい。尚雰囲気ガスである塩化亜鉛ガスは反応と共に増加していくので部分的に抜くことによって反応槽内の圧力を調整すると共に、抜いた塩化亜鉛ガスは冷却し、液化して、電解槽に送り、電解を行い、
- 15



- とし、Znはそのまま加熱蒸発させ還元剤として反応槽に、 $\text{Cl}_2$ は原料金属珪素と反応
- 20 させて四塩化珪素を生成するのに使用する。これによって副原料である、Zn及び $\text{Cl}_2$ は反応系内にとどまりリサイクルされるので、系を殆どクローズド化することが出来る。なお反応槽内壁と反応物質との反応により反応槽の消耗が起こったり、製品の品位の低下が起こったりすることのないように、反応槽の壁面温度をシリコンの融点より低く保つことによって内壁面に一部のシリコンを析出させ、これを実質上の反応槽
- 25 内壁とすることが出来る。この場合反応槽外部からの加熱を弱くし、反応ガスそのも

のを加熱して循環することが望ましい。

反応槽内ではシリコンは先ず霧状で生成すると考えられ、これが雰囲気ガス中で徐々に凝集して反応塔の底部に集まり、底部に接続されシリコンの融点よりわずかに高い温度に保持された、シリコン保持槽に移動し、液状となって保持される。ここで

5 使用するシリコン保持槽は底部に液流通路を設けた二槽式となっており、反応塔の対抗側にはシリコン融液の取り出し口が設けられ、又アルゴンは  $10^{-1}$  から  $10^{-3}$  torr 程度の減圧アルゴンガス雰囲気となっている。更に必要に応じて底部にアルゴンガスの供給口を設けることが出来、反応塔側に集積したシリコンが液流通路を通して、反応塔対抗側に移動し、底部からアルゴンガスをバブリングすることによって、液中に残留

10 するガス成分が除かれ、高純度のシリコン融液となる。シリコン保持槽の温度はシリコンの融点より当然高く保たれるが、その場合、反応槽と同じく融体のシリコンと保持槽内壁との反応を防いでシリコン融体の純度を保持すると共に、内壁の保護のために、内壁自身の温度をシリコンの融点より若干低くするようにすると良い。つまり保持槽それ自身を若干冷却しながら融体シリコンは誘導加熱法のようにシリコンそれ自

15 身を加熱する手段を取ることが望ましい。なお反応槽、保持槽共にその内壁材料は特には指定されないが、シリカガラスであることが特に望ましく、これによってたとえ反応を起こしてもシリコンそれ自身の純度にほとんど影響を与えないという特徴がある。

このシリコン融液を結晶成長装置に送ることによって所望の 6-ナインから 9-ナイン

20 ン程度の高純度シリコンとなっているので、これを一例としては二重坩堝型単結晶製造装置の外側坩堝の代わりに使用し、融液を坩堝本体に連続的に送り所謂 CZ 法により単結晶引き上げを行うことによって、亜鉛の偏析係数が  $1 \times 10^{-6}$  と非常に小さいことから、少なくとも 8 から 10-ナインの単結晶シリコンインゴットを得ることが出来る。

又融体を坩堝或いは鋳型に入れて冷却することによって多結晶シリコンインゴットを

25 得ることが出来る。さらには本シリコン融液をアルゴンガス雰囲気中に保持され水冷



によって冷却された銅製、白金製或いはシリカガラス製の円盤上（遠心急冷装置）に飛散させることにより粒状シリコンを得ることが出来る。なお製品となる粒状シリコンの粒径は1から5mm程度が望ましいが、これには回転する円盤の速度及び落下させるシリコン融液ノズル出口径の調整により容易にコントロールすることが出来ることは良く知られている。

### 第5発明

第5発明は、出来るだけ単純なプロセスで、消費エネルギーを最小として、高純度シリコン融体を連続的に得ることが可能な製造プロセスを提供するものである。

- 10 第5発明は、前述した通りの構成を有し、最も基本的であり、高純度シリコンが得られにくいとされる亜鉛還元による四塩化珪素からのシリコン製造を高温気相中で行うことにより、また生成シリコンは系外に取り出すことなく、実質的に融体で得、直接単結晶、多結晶あるいは粒状の結晶性シリコンとして、得ることが出来る。

- 第5発明におけるシリコン製造は、粗製のシリコンを原料としてそれを塩素ガスと  
15 反応させた後に蒸留精製し、それを気相として雰囲気ガスである塩化亜鉛中に送り込む事、また還元剤として亜鉛をガス状で同じく塩化亜鉛ガス中に送り込むことによつて、気相反応によって金属シリコンと塩化亜鉛ガスが生成する。反応式は前述の通りであるが、亜鉛の沸点が907℃であり、塩化亜鉛の沸点が732℃であり、また四塩化珪素の沸点は57.6℃であるので塩化亜鉛の沸点より高い温度に保持することによつて  
20 これら三者は気相に保持され、また生成シリコンはその融点である1410℃であるので固相として析出する。つまりこれを利用すると上記の反応式ではシリコンが液ないし固相として系外に出されるので、反応は一方向的に  $\text{ZnCl}_2$  生成側に進んでいくことになる。

- このように反応は一方向的であり、しかも高温で行うので反応速度は極めて早いので反応炉部分は極めて小さくて良い。反応温度を1350℃以上とすると、析出してくるシリコンは極めて微細であるので液滴となる。このようにして生成するシリコン液滴は  
25

雰囲気ガスに比較して重いので、反応炉下方に落下し、凝集し、雰囲気温度が融点以下であれば塊状となるし、融点以上であれば熔融状態として集まり下方にあるリザーバーに集まるように成る。このように反応炉は通常の炉形式を取っていればよいが、この凝集を加速すると共に、炉壁と反応物との衝突を最少とすることが可能な旋回溶解方式として示されるサイクロン方式の炉を使うことによってより高純度化、並びに高エネルギーが期待される。すなわち、サイクロン方式で雰囲気ガスを回転させ、それとともに反応ガスを回転させることにより反応物相互の凝集が加速され、次第に固体と成りながら落下する。反応炉の下方部分の温度をシリコンの融点より高く保持すると固体化することなく融体のシリコンとして取り出すことが出来る。一方の反応生成物であり、雰囲気ガスである塩化亜鉛は反応によって増加した分だけ系外に取り出し、沸点以下に下げることによって融体とし、熔融塩電解によって、塩素と亜鉛金属にする。すなわち反応式  $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{Cl}_2$  (理論分解電圧 1.88V at 500°C) として陽極側から塩素ガスをまた陰極から亜鉛金属が得られる。

ここで得られた塩素ガスは最初の反応である粗製珪素と反応させることに依って四塩化珪素とする。また亜鉛は融点が 419°C であるので、その温度以上で電解することによって亜鉛融体として取り出し、それを加熱気化して再び反応炉に送る。これによって反応媒体である塩素、亜鉛は系内でリサイクルされ、全体としてはシリコンから高純度シリコンを得るプロセスとなる。尚原料としては原料金属珪素、あるいは原料金属珪素の一種としての屑シリコンを使えるが、これ以外に珪石などシリカ (酸化珪素) を使うことも出来る。この場合は還元剤として炭素粉末あるいは一酸化炭素を加えて温度を 400°C 以上に加熱しながら反応させればよくそれによって、本プロセスで使うことも可能である。しかし高純度品を得ること、全体のマテリアルバランスを狂わせる可能性があるので、シリカを使う場合、あらかじめ外部で還元して原料金属珪素としてから、本プロセスに使用することが望ましい。

次に原料金属珪素を使用する例、すなわち原料金属珪素粉末を塩素ガスと反応させ

る例を説明する。

この反応は非常に早く進むためにその形式は特には指定されないが、原料金属珪素粉末と塩素ガスを向流的に流して反応させる流動層プロセス、或いはシリコンの固定層中に塩素ガスを流すことによって塩化珪素を取り出す方法を採用すればよい。反応温度

- 5 は 60℃から 400℃が望ましく、此によって生成した塩化珪素は気体としてシリコンと分離される。この時にシリコンが存在する限り反応が早いので、塩素ガスは存在しないと考えられるが、塩素ガスが存在するとしても、温度を 50℃以下に冷却することによって、塩素は塩素ガスとして、また四塩化珪素は四塩化珪素液として分離される。
- 10 このようにして得た液状の四塩化珪素を蒸留して高純度化をはかる。この条件は四塩化珪素のみを気体として取り出されるのであれば特に指定はされないが、常圧で温度 58℃から 68℃で蒸留する事により四塩化珪素のみを取り出すことが出来る。この四塩化珪素はヒーターによって加熱して反応炉に送る。

- 一方反応炉は上記に示したように旋回熔融方式が望ましくそれによって回転気流中で四塩化珪素と亜鉛ガスを反応させる。此によって炉壁材料との接触が最小限となり、
- 15 不純物の混入、また反応炉の消耗が最小限となる。反応炉中の雰囲気ガスは比較的稳定な高純度の塩化亜鉛ガスを使用する。此によって反応系内は反応物のみとなり他の元素が全く入らない状態となるので、高純度を保持できると共に、それらの分圧を調整することによって反応速度を調整することが出来る。通常は雰囲気圧力を 1 から 5 気圧とし、雰囲気ガスである塩化亜鉛ガスを 90%以上とし、また塩化珪素に対して亜
- 20 鉛ガスを理論反応量よりわずかに 0.1%から 10%程度多くする。此によって、完全に腐食性が高く、また析出シリコンが再び塩素化されるのを完全に防ぐことが出来る。
- なお反応温度は 1350℃以上が望ましく、此によって反応生成物であるシリコンは微粒状態では少なくとも融体として雰囲気ガス内では極めて凝集し易くなり、速やかに大きな粒子に成長して、反応炉下方に集まる。なお反応炉下方では温度をシリコンの融
- 25 点である 1410℃以上とすることによって、融体を保持したままリザーバーに送られる。

この反応炉はシリコンと反応しない物質で出来ていれば特に問題はなく、たとえば、タンタルやイリジウムなどの金属、硼化ジルコニウムなどの耐熱セラミックスが使われる。一方シリコン単結晶の成長に使われるシリカガラスは融体シリコンと反応して反応式  $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$  に示される様に、消耗するが実質的に他の不純物金属が入らないと言う特徴があり、使用が可能である。また上記の様な反応物でも安定な運転のためには反応炉の炉壁温度をシリコンの融点である 1410℃よりわずかに低くしておくことにより炉壁の表面に薄い結晶性シリコン層を設けることが出来る。此によって反応ガスが炉壁と接触することが無くなり、炉壁の長寿命化と製品への不純物の混入を防ぐことが出来る。つまり反応炉自身の温度は 1400℃より低く保持し、雰囲気ガスである塩化亜鉛を加熱ガスとして高温に保持する前述のように雰囲気ガス温度は 1350℃以上が望ましい。此によって、生成シリコンは融体で得ることが出来、しかも炉壁周辺はシリコン結晶で覆われているために不純物の混入がなく、高純度のシリコンが得られる。このようにして生成したシリコンは凝集し、大きな液滴になると共に下方に移動し、融点以下の温度で運転をしている場合は部分的に粒子になって落ちていく。この下方のサイクロン部分の温度をわずかに上げる或いは雰囲気ガス温度を 1410℃以上とすることで液滴のまま下方に移動し、シリコンリザーバーに移動する。このようにして液状で、時としては粒子としてシリコンがリザーバーに移動するが、リザーバーでは温度をシリコンの融点以上に保持し、液体として出来るだけ厚みの薄い液状で保持し、シリコン中に含まれる可能性のある雰囲気ガスを除去する。この時に高純度のアルゴンガスをこの液体中に通しても良いし、またリザーバーの雰囲気ガスをその出口で冷却液化することによって負圧としてシリコン中から抜き出しても良い。なおリザーバー材質は融体シリコンが反応しない材質を使い、温度保持を外部加熱によっても良いが、一方反応炉と同じように、リザーバー本体の温度をシリコンの融点よりわずかに低く保持し、融体シリコンを誘導加熱により加熱して融点以上に保持することによって、リザーバーが固体シリコンで覆われるようにして、生成したシ

リコンとリザーバー壁との直接接触を防ぐようにすることもできる。この場合であれば、リザーバー材質にシリカガラスなどを使うことが出来る。またリザーバーをシリコンとは実質的に反応しない、タンタル、ジルコニウム、ニオブなどの弁金属やそれらの化合物、たとえば酸化タンタルや酸化ニオブなどの酸化物や硼化ジルコニウムなどのセラミックスを使うことが出来る。このようにして液状で保持したシリコンは必要に応じて結晶化する事が出来る。

リザーバー中のシリコンの純度は6-ナインから8-ナインであり、此について以下に述べる結晶化の過程で更に高純度化が図れる。なお従来は一度固体で取り出してから、再び溶解を行っていた関係上そこで不純物のはいる可能性があったが、ここでは原則として外部取り出しがないので高純度を保持し、更に結晶かて高純度かが出来るのでより高純度化が可能となる。

つまりリザーバーと単結晶成長装置とを組み合わせる場合リザーバーを二重坩堝の外部として使うことが可能であり、結晶成長装置が単純に出来るようになる。また多結晶を作る場合は坩堝に入れて徐冷し、結晶化させても良いし、ゾーンメルティング的に成長をさせても良い。また平板状に引き上げていくことも出来る。また冷却装置にて急冷して塊状のシリコン多結晶を得ることもできる。

リザーバーから抜き取った塩化亜鉛ガス、或いは過剰になった雰囲気ガス分は抜き出して、冷却し液化して電解槽に送り込み、電解によって前述のように塩素ガスと液状の亜鉛を得る。電解は原則として熔融塩電解により行うが亜鉛の融点が419℃であり、塩化亜鉛の融点が283℃であるのでこれらより高い温度が望ましく、温度460℃から550℃が望ましく特に望ましくは480℃から510℃であり此により電解槽の陰極には融体の亜鉛が得られ、陽極からは気体の塩素が得られる。塩素は上記したように原料金属珪素の塩素化に使い、亜鉛は集めて加熱し反応炉で塩化珪素の還元を使う。なお電解に当たっては熔融塩化亜鉛のみを電解質として使うことが不純物混入を避ける点から望ましいが、電気抵抗が大きくなるということから、補助電解質を加えることも

可能である。通常は苛性アルカリ、特に苛性カリを加えることによって電解質の電気抵抗が大幅に下がり電解電圧を低下させ、電力原単位を下げる事が可能となる。但し補助電解質が汚染の原因となる可能性があるので、電解槽を含めて特別な注意が必要である。

- 5      なお原料金属珪素の塩素化に当たって原料金属珪素の純度が 98%から 99%であり、不純分を塩素化する必要があり、不純分は系外に取り出されるので、その分系内の塩素が不足することになる。この塩素の分だけ外部から塩素を加える必要があるが、塩素ガスで加えても良いが、ここでは外部から高純度の塩化亜鉛を導入する事も出来る。つまり塩化亜鉛を加えて過剰に電解を行うことによって必要量の塩素の確保が出来る
- 10      と共に、過剰分の亜鉛を系外に取り出す事によって、合わせて系内の不純分の除去が出来、これによってシリコンの製造を長期間に渡って連続して行うこと出来る。

#### 第6及び第7発明

- 第6及び第7発明は、前述の構成を有し、これにより半連続的に四塩化珪素を原料
- 15      として高純度のシリコン塊または液状のシリコンを得ることが出来る。

- 第6発明のシリコンの製造装置は塩化亜鉛雰囲気ガス中で四塩化珪素と亜鉛からなるガスを会合させ、塩化亜鉛ガスと固体あるいは半融体状のシリコンを得ること、生成シリコンは固体として反応炉内部にあるトラップ上に析出して反応ガス並びに雰囲気ガスから分離されること、また反応生成時には非常に微細な粒子または融体である
- 20      生成物シリコンを系外に出ないように設けられた実質的にフィルターの役目をするトラップにとらえられる様にして、反応炉部内に堆積させる様になっている。

- 更に、これにより一定量の反応が完了すると共に反応ガスを排気してしまい、その状態でフィルター部分を含むトラップをシリコンの融点である 1410℃以上に加熱し、内部に生成堆積したシリコンを融体として反応炉部の下部に設けたシリコンの貯留部
- 25      に落下、貯留する。このようにして貯留部内では塊状体として貯留されるが、それを

定時的にそれを取り出し、あるいは加熱し融体として含有ガスを脱ガス化して融体のまま、あるいは再び塊状化して取り出す様にする。

これにより、従来、得にくいとされた、四塩化珪素を原料とした液状のあるいは塊状の高純度シリコンを得ることが出来るようになる。つまり、従来法による四塩化珪

- 5 素からのシリコン生成では、生成シリコンが微細な粒子であるが故に空気中に取り出すことに生成シリコン表面が酸化してしまいあるいは窒化してしまうことによって、その後の溶解作業などが困難となること、また表面への不純物吸着によって不純物レベルが上がってしまうことを見だし、シリコンを塊状体、あるいは融体とするまで、外気に曝させないことにより目的が達成できることを見だして第6発明に至ったものである。
- 10

- 第6発明のシリコン製造装置は大別して、反応炉部と反応炉で生成したシリコンを保持する貯留部からなる。反応炉は炉本体と炉内に設けられた、耐熱性で導電性で、しかも高温においてもシリコンと実質的に反応しないタンタルあるいはモリブデン、またはそれらの合金からなる生成シリコンのトラップ並びに反応ガスの導入、排出口
- 15 及び生成シリコン排出のドレーンからなる。またこれに加えて反応温度保持のための加熱機構、並びに生成シリコンを融体化し取り出すためのトラップ加熱機構が含まれる。またシリコンの貯留部は融体シリコンの受け口と塊状シリコンの取り出し口、及び/又は液状シリコンの取り出し口、融体シリコンの取り出し口、必要に応じたシリコン融体の脱ガス用のアルゴンガス送気ノズル、並びに加温設備からなる。

- 20 反応炉部は縦型が望ましく、融体シリコンが重力により貯留部に落ちるように貯留部の上に位置するように設置されることが望ましい。反応炉部は上記に示したように加熱機構を有する。反応温度はシリコンの融点である 1410℃以下、また気相反応を行わせるために、四塩化珪素、塩化亜鉛、亜鉛が共に気相である、亜鉛の沸点以上である 907℃以上とする必要があり、そのための加温が出来るようになっている。また炉
- 25 壁部には生成シリコンが積層され、貯留部への移送に当たっては壁部の温度がシリコ

ンの融点以上に上げられることが合わせて必要となる。またトラップ部分は析出したシリコンを完全に融解する必要上、少なくともシリコンの融点以上の温度が必要であり望ましくは融点より 100℃程度高い温度での操作により、粘度の低いシリコン融体としてシリコン貯留部に送れるようにするためにトラップの加温は 1500℃程度まで

5 出来ることが必要である。このためにはトラップ自身を発熱させた方が望ましく、トラップ自身に通電して発熱させること、あるいはトラップが三次元形状であれば誘導加熱方式による発熱が望ましい。それにより、炉体部分の温度をそれほど上げずにシリコンのみを融体化できるので、不純物の混入の可能性を大幅に減らすことが出来、高純度シリコンとして取り出すことが出来る。このためにトラップの材料としてはシ

10 リコンとその融点以上でも実質的に反応しない、しかも融点が極めて高く、安定で、しかも導電性を有する、タンタル又はモリブデン、或いはこれらを主とする合金であることが望ましい。また炉壁材としてこのようであるが、少なくとも反応温度においてシリコンあるいは反応ガスとの反応がないこと、が望ましく、炉壁材としては上記タンタルやモリブデンの他に、たとえ部分的に反応を起こし手も不純物とならないシ

15 リカガラス（石英ガラス）が望ましい。この反応炉には原料である四塩化珪素と亜鉛ガスの導入孔を有し、反応ガスである塩化亜鉛ガスのガス抜きあるいは塩化亜鉛ガスの循環用のガス出口とガスの入り口が設けられている。なお塩化亜鉛ガスは反応原料ガスである四塩化珪素及び亜鉛ガスの希釈ガスとしてガス入り口の代わりにこれらのガス供給口を使うこともできる。反応炉部内に設けるトラップ材の材質は上述の通り

20 であり、タンタル、タンタルを主体とする合金あるいはモリブデン、モリブデンを主体とする合金であり、その形状は特には指定されないが、最小限の必要性としては取り出される塩化亜鉛と共に生成シリコンが外部に抜けるのを防ぐための実質的にフィルターとして働く多孔材がある。それ以外で特に指定されないが、反応部分をおり囲むように置かれたエクスパンドメッシュ、編みメッシュなどのメッシュ材やフォーム、

25 あるいは細いワイヤーを組み合わせたウエブなどを使う。これらを反応炉内の反応部



分を覆い囲むように設置し反応により生成したシリコン粒子や微粒による融点降下により液状で出てきたシリコンがこれらのメッシュあるいはウェブやフォームなどのトラップ材に表面に付着する。タンタルやモリブデンはシリコンとは反応しないこと、またたとえ反応する要素があっても基本的には固体—固体の接着であるので反応することなく、不純物の要因とはならない。このとき同時に炉壁に付着するが炉壁を安定なシリカガラスや、上記タンタル、モリブデンあるいはこれらの合金で作っておけば反応を起こさないので安定である。

なお高温反応とはいえ四塩化珪素の分解温度までは至っていないので全く問題はないが、何らかの原因で自己分解を起こす場合を考慮して亜鉛をごくわずか、常に1から5%程度過剰となるように亜鉛を入れるようにしておけばたとえ自己分解を起こしても他に影響することない。

このようにして析出させたシリコンはトラップ自身をシリコンの融点以上に上昇することで即座にシリコンは融体として下方に流れ、下方に有するシリコンの貯留部に流れ込み保持される。なお炉壁もこのとき短時間温度を融点以上に上昇すればほとんどシリコンとの反応が起こることなくシリコンは貯留部に送られる。なおトラップ材の加熱はトラップ材がメッシュや多孔板であればそれに直接通電する事によって行えるし、ウェブやフォームなどであれば直接通電が困難となる場合があるので、その時は、反応炉部の外部に電源を設けて、誘導加熱方式で金属部を加熱してシリコンを融体化し、貯留部に送ることが可能となる。なお炉壁に付着しているシリコンは誘導加熱方式の場合は自身発熱して融体となるが、そうでない場合は、シリカガラス炉壁を使用する場合は、外部加熱による融体化が必要である。なおこのときに短時間ではあるがシリカガラスとシリコンの反応が起こる可能性があり、 $\text{SiO}$ の生成の可能性はあるが、短時間であり、ガス状で排出されるためスפק上ほとんど問題にならないこと、また汚染されても $\text{SiO}$ であって、これは結晶成長で除かれるので問題はない。

貯留部は、シリコンと原則反応しない材料で出来ていることが必要である。また製

- 品シリコンの処理のためにやはり処理炉として使えることが必要であり、そのための加熱機構が必要である。つまり、シリコンの融点以上で安定に運転できることが必要であり、1500℃程度で使えることが望ましい。シリコン貯留部分の材質は特には指定されないが、1500℃程度の温度でもシリコンと反応しないタンタル、モリブデン、タンタルを主とする合金、モリブデンを主とする合金並びにたとえ反応しても不純物とならないシリカガラス(石英ガラス)であることが望ましい。また必要に応じてはシリコン中に含有されるガスを除くために貯留部内で融点以上の温度にあげて融解し、下部からアルゴンガスを流してガス成分を除くことが出来る。ガスノズルとしては上記金属の他にシリコンとの反応性の全くない、しかも高温での機械強度の極めて高い、イリジウムを使うことが出来る。

尚このような脱ガス処理をしなくても含有ガス成分がほとんど無いこと、またこの後の多結晶化、あるいは引き上げによる単結晶化時に容易に除けることから問題は少ないので必要に応じてこのような処理を行えばよい。

## 15 第8発明

第8発明は前述した通りの構成を有し、前述の第1～第7発明の構成要件のうち、反応温度をシリコンの融点より低くすること、反応中にシリコンを大気に接触させないこと、及び生成するシリコンを塊状又は溶融状として得ること、に関する要件を適宜選択して発明を構成できる。

20

次に本発明に係るシリコン製造方法の例を添付図面に基づいて説明する。

図1は第1発明のシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

- 粗原料金属シリコン貯槽 11 中の粗原料金属シリコンを金属シリコン塩素化及び四塩化珪素精製装置 12 へ供給する。同時に塩化亜鉛電解槽 13 で得られた塩素ガスを前記金属シリコン塩素化及び四塩化珪素精製装置 12 へ供給して前記金属シリコンと反

25

応させて四塩化珪素を生成させかつその精製を行う。前記電解槽 13 で生成する金属亜鉛は亜鉛蒸発器 14 へ供給され、前記装置 12 で生成する四塩化珪素及び前記亜鉛蒸発器 14 中の金属亜鉛は配管 15 を供給され、コンプレッサー 16 により混合状態で、金属シリコンの融点未満の温度に維持された流動床反応炉 17 に達する。

- 5     該流動床反応炉 17 には金属シリコンの種結晶が予め添加されており、前記四塩化珪素と亜鉛の反応で生成する金属シリコンは前記種結晶を核として成長して高純度金属シリコンが得られる。得られた金属シリコンは前記流動床反応炉 17 内で熔融状態になり、他のガス成分から分離され、製品抜き出し槽 18 を通して製品タンク 19 中に高純度金属シリコンとして取り出される。
- 10    前記流動床反応炉 17 内には塩化亜鉛ガスが残存し、このガスは配管 15 を通して冷却器 20 に循環され、前記塩化亜鉛電解槽 13 の原料として使用される。

- 図示の例の他に、同様の製造工程で、反応炉に外部加熱式ロータリーキルン型或いは固定床式反応炉等を使用し内部に粒状、砂状、乃至薄板状のシリコンを種結晶として投入し、該種結晶上にシリコンを析出させれば、高純度バルク多結晶シリコンを効
- 15    率よく製造することも可能である。

図 2 は第 2 発明のシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

粗原料金属シリコン貯槽 21 中の粗原料金属シリコンを四塩化珪素合成塔 22 へ供給し、塩化亜鉛電解槽 23 で得られ該合成塔 22 へ供給される塩素ガスと反応して四塩化珪素が合成され、この四塩化珪素は配管を通して反応熔融炉 24 へ供給される。

- 20    一方前記塩化亜鉛電解槽 23 で生成した金属亜鉛は亜鉛蒸発器 25 でガス化された後、前記塩化亜鉛電解槽 23 に供給され、前記四塩化珪素と反応して高純度金属シリコンと塩化亜鉛が生成する。得られた金属シリコンは前記反応熔融炉 24 内でシリコン融体となってその下部にある再溶解炉 26 内に導かれて熔融シリコンとなり、均一化を行った後に清澄炉 27 へ導かれる。同時に清澄炉 27 に入ってくる雰囲気ガスである塩化亜鉛
- 25    ガスの温度を下げて液化することによって清澄炉 27 内を減圧として、熔融シリコンに

含まれる反応ガス、その他の不純物を気化し除去する。その後、熔融シリコンを坩堝等のシリコン徐冷槽 28 に受け、下部より上部に向かって結晶化を進めることによって、ごく微量に含まれる不純物を上部に集め分離し、高純度の結晶グレインの大きな多結晶シリコンを得る。前記清澄炉 27 中の塩化亜鉛ガスは冷却器 29 で冷却された後、前記塩化亜鉛電解槽 23 に原料として循環される。

図示の例以外に清澄炉を再溶解炉から分離独立させ、再溶解炉中の塩化亜鉛ガスを直接冷却器へ供給しても良い。

図 3 は第 3 発明のシリコン製造工程を例示するフローチャートである。図 3 の工程は図 2 の工程の改良に係るものであり、図 2 の工程と同一部材には同一符号を付して説明を省略する。

四塩化珪素及び金属亜鉛が供給されて高純度金属シリコンと塩化亜鉛ガスが生成する反応炉 31 の下部には、結晶化シリコン又はシリコン融液貯槽 32 が連結され、反応炉 31 で得られた高純度金属シリコンの結晶化又は溶融が行われる。得られた金属シリコンはシリコン徐冷槽 28 に貯留され、塩化亜鉛ガスはミストセパレーター 33 でミスト除去が行われた後、冷却器 29 で冷却され、前記塩化亜鉛電解槽 23 に原料として循環される。

図 4 は第 4 発明のシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

塩化亜鉛ガス雰囲気とした反応塔 41 に、塩化珪素ガスと亜鉛ガスを吹き込むようになっている。又生成塩化亜鉛ガスを反応塔から抜いて冷却し、電解槽 42 に送ることによって、反応塔内の雰囲気、温度並びに圧力を一定に保持するようになっている。又このガスの流れを通じて、反応ガスが反応しやすいように回転攪拌が行われるようになっている。回転攪拌により反応槽の中央部に反応ガス、反応生成物であるシリコンが集まる。此によって比重の大きなシリコン液又は固体が下方に移動し保持槽に集まるようになる。いわゆる旋回溶融と同様な条件になる。この反応塔 41 底部に二室からなる保持槽 43 が配置される。運転温度は反応塔が 1000℃から 1500℃である。反応塔

41 で生成したシリコンは少なくとも部分的に融体又は固体であり、雰囲気ガスより重いので下方の保持槽 43 に融体の状態で溜められる。この時に、融体に対して十分に軽い雰囲気ガスはほとんど分離してしまい、融体中にはごくわずか含まれるのみとなる。

この融体は保持槽 43 内の隔壁の下部を通して、反応塔 41 の対抗側に移動する。この

5 部分は  $10^{-1}$  から  $10^{-3}$  torr 程度に減圧されているのでそれだけでも融体中の残留ガスは取り除かれるが、必要に応じて、保持槽の底部から脱気機構 44 によってアルゴンガスを液中に送って反応ガスなどの不純物ガスを脱気する事が出来る。このようにして高純度化したシリコン融体をシリコンの引き上げ装置に送り、引き上げを行うことによ

10 って単結晶シリコンインゴット 45 を製造し、或いは坩堝に送って固化して多結晶シリコン 46 が得られ、或いは遠心急冷装置に送って、粒状シリコン 47 が得られる。尚反応塔、保持槽の材質は上記に示したように炉壁温度を若干下げることによって炉壁表面にシリコン結晶を析出させることによって炉壁との直接の接触を避け、それによ

15 って炉壁との反応を完全に防ぐことが出来るが、より安全のために、シリコンへの汚染がない材料を使用すれば良く、直接、反応物や生成したシリコンが接触する部分はシリカガラスやマグネシアを使用することが特に好ましく、これによって単結晶の場合

は 8-ナイン以上が純度のシリコンを容易に得ることが出来る。ただアルゴンガスの供給口についてはこのようなことが出来ないのだからたとえ反応しても問題のない石英ガラス、或いはこのような雰囲気下で最も安定で耐久性のある金属イリジウムを使うことが出来る。

20 尚、融体シリコン保持槽 43 は、底部が貫通した二室ではなく一室のみ設置し、融体シリコンが保持槽に充分蓄積した時点で反応ガスの供給を停止して脱ガス或いはアルゴンガス置換を行う、所謂間欠的な運転を行うことによって同様な結果が得られる。

尚図中、48 は粗原料金属シリコン貯槽、49 は四塩化珪素合成塔、50 は反応塔 41 との間で塩化亜鉛ガスを循環させかつ加熱するための装置である。

25 図 5 は第 5 発明のシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

51 は金属シリコン原料保持槽であり、純度 98.5 から 99%の原料金属珪素が保持されここを介して、反応塔 52 に送られる。反応塔 52 ではこのシリコンと電解槽 53 からの塩素ガスとを温度約 300℃で反応させて四塩化珪素ガスとする。四塩化珪素ガスは蒸留槽 54 により約 50℃で蒸留、不純物留分を取り除き、ヒーター55 で加熱して反応  
5 炉 56 に送られ、前記電解槽 53 で得た熔融亜鉛をヒーター55 で加熱気化した気体亜鉛で還元され液状の塩化珪素が生成される。なお反応炉は雰囲気ガスとして塩化亜鉛ガスがヒーター55 a との間を循環している。反応炉の温度は 1350℃以上であり、炉自身と雰囲気循環ガスの加熱により保持されている。

このようにして還元され液滴となったシリコンは反応炉 56 内で凝集していき、大きな液滴ないし粒となって下方に運ばれリザーバー57 に移動する。リザーバー57 ではシリコンの融点である 1410℃以上に保持され、生成したシリコンと共に移動した反応炉  
10 雰囲気ガスでありまた反応生成ガスである塩化亜鉛ガスが排ガス路を通して冷却器 58 に送られる事によって負圧となるので、製品熔融シリコン中に含まれる可能性のある塩化亜鉛ガスはここで取り除かれる。またここには必要に応じてアルゴンガス貯留  
15 槽 59 からアルゴンガスを送りパブリングによって、気相成分を完全に除くことが出来る。雰囲気ガスとして循環している塩化亜鉛ガスは、反応の進行により増加するのでその分は同様にこの冷却器 58 を通じて電解槽に運ばれる。このように、反応によって生成する塩化亜鉛ガスは温度約 500℃まで冷却され、融体として電解槽 53 に送られる。  
電解槽は無隔膜型であり、電解により上方に塩素ガスを取り出し、陰極生成物である  
20 亜鉛金属は融体として底部にたまり、そこからヒーター55 bを通して反応炉に送られることは上述の通りである。なお原料金属珪素の塩素化に当たり、余剰の塩素が必要であるが、電解槽中に外部より高純度塩化亜鉛を追加し電解することによって補給し、余剰に生産される亜鉛に相当する亜鉛分は定期的に排出して、系の高純度化を保持する。リザーバーで保持され脱ガスの行われたシリコン融体は結晶成長槽 60 に送られ、  
25 単結晶、又は多結晶の高純度シリコンを生成する。此により反応炉で 6-ナインから 9-

ナイン、また多結晶成長部分で単結晶引き上げを行うと 9-ナインから 11-ナインの高純度シリコンが得られる。

図 6 は第 6 発明のシリコン製造装置である反応炉の一態様を例示する概略縦断面図、図 7 は該反応炉を含むシリコン製造工程を例示するフローチャートである。

- 5 図 6 に示すように、反応炉 61 は石英ガラスを内張とした円筒状反応炉部 62 と下部のシリコン貯留部 63 から成る。反応炉部 62 は内側にタンタル線を編んで作った円筒鳥かご状のメッシュ 64 が入っている。又反応炉部上方には雰囲気ガス、並びに生成ガスの抜き口 65 を設けており、その抜き口部分にはタンタルの細線を焼き固めたフィルター 66 を取り付けした。このフィルターと鳥かご状のメッシュからはリード線を出して
- 10 通電し加熱出来るようにした。雰囲気ガスは石英硝子の円筒と円筒鳥かご状のメッシュ 64 の間を円筒面に沿うように流、上方の抜き口 65 から抜き、リサイクルするようにした。67 が雰囲気ガスの供給口である。又反応ガスは円筒鳥かご状メッシュ 64 の内側にわずかに上方に向けて互いに交流的に流すようにした。68 は反応ガスの供給口である。尚反応炉は外部に設けたヒーター 69 により加熱するようにして反応温度を保持するようにした。反応炉の下部に設けたシリコン貯留部は石英ガラス製のボートの内側をタンタル箔で覆ったものとし、外部にヒーター 70 を設けて加熱するようにした。
- 15

図 6 の反応炉 61 は例えば図 7 のプロセス中に取り付けられている。

- 雰囲気ガスである塩化亜鉛ガスはガス加熱装置 71 と反応炉 61 の間を循環しており、一部のガスは取り出されて電解槽 72 に送られ電解によって亜鉛と塩素ガスとに分解
- 20 される。生成塩素ガスは反応槽/精製槽 73 でシリコンと反応、精製して塩化珪素として反応炉 61 に供給する。又亜鉛も加熱機構 74 により加熱気化されて、反応炉 61 に供給され、反応に供される。これにより副原料である亜鉛並びに塩化亜鉛は系内を循環し、シリコンが高純度シリコンとして反応炉 61 の貯留部 63 に貯蔵される。この貯留部のシリコンは多結晶として取り出しても良いし、結晶成長装置 75 に送って単結晶インゴットとして取り出すこともできる。
- 25

図8は第6発明のシリコン製造装置である反応炉の他の態様を例示する概略縦断面図である。

この反応炉81の炉外形は図6と同じく石英ガラスとして、その外部に誘導加熱用の電源82を置き、炉内は円筒状のタンタル板83で覆った。又反応炉下部にはフィルタ  
5 ーを兼ねて、三次元状の線径0.1から0.2mmのタンタルウエップ84を充填した。

反応ガス及び雰囲気ガスを供給口85から導入し、生成ガスを導出口86から取り出すようにした。反応炉中で得られる高純度金属シリコンは反応炉81下部から貯留部87に取り出すようにした。

図9は第6発明のシリコン製造装置である反応炉の更に他の態様を例示する概略縦  
10 断面図である。この反応炉は図8の反応炉の改良に係るものであり、図8と同一部材には同一符号を付して説明を省略する。

この反応炉91は図8の反応炉と比較して、タンタルウエップ92が上側に位置し、生成ガス導出口93が反応炉91の天板に形成され、反応ガス及び雰囲気ガスを供給口94が反応炉91の側面下部に形成されていることが異なっている。

15

次に実施例に基づいて本発明に係るシリコン製造方法の実施例を説明するが、該実施形態は本発明を限定するものではない。

#### [実施例1]

図6に示す反応炉から成るシリコンの製造装置を組み立て、図7に示す製造プロセスを構築した。  
20

循環ガスである塩化亜鉛の温度を1100℃、圧力を2kg/cm<sup>2</sup>として1100℃に保った反応炉部に送ると共に、塩化珪素と塩化亜鉛を1:10に混合したガスと亜鉛と塩化亜鉛を1:2に混合したガスを反応ガスとして反応炉部に送った。尚亜鉛の供給量は塩化珪素との反応必要量の3%増しとした。1時間反応させた後に塩化亜鉛ガスをアルゴン  
25 ガスで置換した後に、反応炉部のタンタルに通電して1450℃まで昇温した。尚炉内温



度は 1100 から 1400℃に保持した。又貯留部の温度も反応炉部と同じとした。これによりタンタルフィルター並びにタンタルメッシュ表面に形成されたシリコンが液滴となり、貯留部に塊状として析出した。このものの分析を行ったところ 7-ナイン以上の純度があり、タンタルは検出されなかった。

5    [実施例 2]

タンタル部をモリブデンとした以外実施例 1 と同じ装置を使用してシリコンの製造試験を行った。なおモリブデンのメッシュが得られなかったので、円筒鳥かご状のメッシュに代えて、開口率 45%の穴あき板を同様の形状としたものを用いた。これを用いて雰囲気ガスである塩化亜鉛の圧力を 1 気圧とし、炉内温度を 1050℃として反応を行った。尚亜鉛の供給は実施例 1 と同様、理論量の 3%増しとした。反応終了後アルゴンガスで脱気した後、モリブデンに通電し、モリブデンを融体として貯留部に移動させ固化した。これについて分析を行ったところ 7 ナイン以上であり十分に高純度であると共に、モリブデンはまったく検出されず、容易に高純度のシリコンの得られることがわかった。

15   [実施例 3]

全プロセスは実施例 1 に準じ、反応炉部を図 8 に示すような構造とした反応炉を使用した。

雰囲気ガスとして 1200℃に加熱した塩化亜鉛ガスを流して炉内温度をほぼ 1200℃に保持した。これに実施例 1 と同様にして四塩化珪素と亜鉛のガスを供給した。尚雰囲気ガスである塩化亜鉛ガスはタンタル円筒内を回転するように吹き込み、亜鉛並びに塩化珪素ガスがこの流れに乗りながら反応するようにした。15 分後に反応を止め、ガスを抜いた後誘導加熱装置の電源をいれてタンタル多孔板並びにウエップの温度 1500℃まで加熱した。これによりタンタル表面のシリコンが融解し、下方に落ちていき、貯留部に保持された。この様にして塊状で得られたシリコンの純度は 8-ナインであった。このシリコンについて単結晶引き上げを行えば 11-ナインのシリコン単結晶

の得られることが予想された。

[実施例 4]

全プロセスは実施例 1 に準じ、反応炉部を図 9 に示すような構造とした反応炉を使用した。

- 5 つまり実施例 3 に示した反応炉部中の金属部分をモリブデンに変え、内壁部の壁を設け、炉内に配置するウェップを炉内上部に設けると共に炉下部から雰囲気ガスである塩化亜鉛、並びに反応ガスである四塩化珪素、並びに亜鉛を下から入れ、上部に抜くようにした。また炉の直下にはシリコン貯留部を設けた。尚シリコン貯留部の内壁はタンタルとした。この炉を使って雰囲気ガス温度を 1300℃としてガスを送り込むと
- 10 共に、反応ガスは実施例 1 に示すように、四塩化珪素、亜鉛とも塩化亜鉛ガスと混合して反応ロブに送り込んだ。これらのガスの温度は四塩化珪素含有ガス 1000℃、亜鉛含有ガス 1300℃であり、反応温度は実質的に 1300℃であった。これによってモリブデンのウェップ部にシリコンが析出していった。15 分後に反応ガスを止めて反応を終了させ、1300℃のアルゴンガスを送ってガス置換を行い残留ガスの排出を行った後ウェ
- 15 ップならびに壁を誘導加熱により 1500℃まで上昇シリコンを融解させた。融解シリコンは下方シリコンの貯留槽に液状で充填された。尚貯留その温度は 1400℃であり、充填後しばらくしてから徐々に固化が始まった。2 時間冷却後生成シリコンを取り出したところ、塊状であり、非常にコンパクトであることがわかった。また分析の結果はタンタルもモリブデンも見られず 8-ナイン以上の純度であった。

20

前記実施態様は例示のために記載したもので、本発明は前記実施態様に限定されるべきではなく、当業者により、種々の修正や変形が、本発明の範囲から逸脱することなく行われる。

## 請求の範囲

1. 四塩化珪素と亜鉛とを反応炉内において気相反応を行わせしめ高純度多結晶シリコンを製造する方法において、910℃以上の内部温度に維持された反応炉内に予めシリコン種結晶を投入し該種結晶上にシリコンを析出せしめることを特徴とする結晶性シリコンの製造方法。  
5
2. 反応炉内で副生する塩化亜鉛の一部を原料ガスに混合して循環ガスとすることを特徴とする請求項1記載のシリコンの製造方法。
- 10 3. 反応炉上部に循環ガスと生成シリコンの気体・固体分離槽を設け、循環ガスに伴い上昇する微粒シリコンを分離し反応炉へ戻すことを特徴とする請求項1記載のシリコンの製造方法。
- 15 4. 未反応亜鉛又は/及び四塩化珪素を含む副生塩化亜鉛をパイパスにより抜き出し、系内圧力を5気圧以下に保つように冷却・液化分離して反応系から除外することを特徴とする請求項1記載のシリコンの製造方法。
- 20 5. 反応系より液化分離された塩化亜鉛を、電解液として使用し、熔融塩電解により塩素及び亜鉛に分解し、亜鉛は四塩化珪素の還元、塩素は原料金属珪素と反応させ四塩化珪素として再使用し循環することを特徴とする請求項1記載のシリコンの製造方法。
- 25 6. CVD法により予め内面をシリコンコーティングされた反応炉及び/又は循環ガス系・製品抜き出し系機器類を用いる請求項1記載のシリコンの製造方法。

7. 反応炉が該炉内の種結晶を循環ガスにより流動させる流動床式である請求項1記載のシリコンの製造方法。

5 8. 反応炉が外部加熱式ロータリーキルン型である請求項1記載のシリコンの製造方法。

9. 反応炉が該炉内の種結晶を動かさない固定床式である請求項1記載のシリコンの製造方法。

10

10. 四塩化珪素と亜鉛とを、内壁温度を1410℃から1600℃に保持した反応熔融炉内にて気相反応を行わせ、該反応熔融炉内にて生成したシリコン融体を凝集させ熔融シリコンを得ることを特徴とするシリコンの製造方法。

15 11. 該反応熔融炉が、反応ガス及び雰囲気ガスを反応炉内で渦巻き状に旋回するように流入させる旋回熔融炉であることを特徴とする請求項10記載のシリコンの製造方法。

12. 該反応熔融炉内未熔融微結晶シリコン乃至未凝集シリコン融体を捕集し熔融させる再溶解炉を、該反応熔融炉下部に隣接して設置することを特徴とする請求項10記載のシリコンの製造方法。

20

13. 該反応熔融炉及び該再溶解炉により得られた熔融シリコンの清澄及びガス抜きのための清澄炉を設置することを特徴とする請求項10記載のシリコンの製造方法。

14. 該反応溶融炉、該再溶解炉及び該清澄炉の本体又はそれらの内張に石英ガラスを使用し、反応・再溶解・清澄時に生成シリコンへの炉壁からの不純物の混入を防ぐようにしたことを特徴とする請求項 10 記載のシリコンの製造方法。

5 15. 該反応溶融炉、該再溶解炉及び該清澄炉の本体又はそれらの内張に酸化マグネシウムを使用し、反応・再溶解・清澄時に生成シリコンへの炉壁からの不純物の混入を防ぐようにしたことを特徴とする請求項 10 記載のシリコンの製造方法。

10 16. 該反応溶融炉、該再溶解炉及び該清澄炉内の雰囲気ガスが塩化亜鉛又は塩化亜鉛及びアルゴンの混合ガスであることを特徴とする請求項 10 記載のシリコンの製造方法。

15 17. 清澄炉に続き設置された冷却器により、生成した塩化亜鉛及び未反応亜鉛又は四塩化珪素を冷却し液化除去することにより清澄炉内を減圧し、溶融シリコン内に捕捉されたガス抜きを容易にすることを特徴とする請求項 10 記載のシリコンの製造方法。

18. 該清澄炉内溶融シリコンを坩堝等の容器に取り出し、徐冷し多結晶乃至単結晶シリコンを得る請求項 10 記載のシリコンの製造方法。

20 19. 反応系より液化分離された塩化亜鉛を、電解液として使用し、溶融塩電解により塩素及び亜鉛に分解し、亜鉛は四塩化珪素の還元、塩素は原料金属珪素と反応させ四塩化珪素として再使用し循環する事を特徴とする請求項 10 記載のシリコンの製造方法。

20. 四塩化珪素と亜鉛とを反応炉内において気相反応を行わせ高純度多結晶シリコンを製造する方法において、前記気相反応を 907～1410℃の内部温度を有する前記反応炉内にて行ってシリコン結晶を析出せしめた後、該反応炉内温度を 1,410℃以上に昇温して該結晶シリコンを熔融し、その後融液として反応炉外の容器中に移液し、該容器内で 1410℃以下に冷却して固化又は再結晶化することを特徴とする多結晶シリコンの製造方法。
21. 反応炉内にてシリコン結晶を析出せしめた後反応ガスの供給を停止する請求項 20 記載のシリコンの製造方法。
22. 該反応炉内温度を 1,410～1,600℃に昇温して該シリコンを熔融する際、反応炉内を大気圧以下に減圧してシリコン融液中のガス抜きを容易とすることを特徴とする請求項 20 記載の多結晶シリコンの製造方法。
23. 温度 907～1,410℃にて行う反応及び結晶化工程と、該反応炉内温度を 1,410～1,600℃に昇温して該シリコンを熔融し融液として抜き出す工程とを、交互に連続的に行う事を特徴とする請求項 20 記載の多結晶シリコンの製造方法。
24. 副生塩化亜鉛の一部を該気相反応の雰囲気ガスとして使用する事を特徴とする請求項 20 記載の多結晶シリコンの製造方法。
25. 未反応亜鉛又は/及び四塩化珪素を含む副生塩化亜鉛をバイパスにより抜き出し、系内圧力を 5 気圧以下に保つように冷却・液化分離して反応系から除外する事を特徴とする請求項 20 記載の多結晶シリコンの製造方法。

26. 反応系より液化分離された塩化亜鉛を、電解液として使用し、熔融塩電解により塩素及び亜鉛に分解し、亜鉛は四塩化珪素の還元、塩素は原料金属珪素と反応させ四塩化珪素として再使用し循環する事を特徴とする請求項 20 記載の多結晶シリコンの製造方法。

5

27. 反応炉の炉内壁が石英ガラスで形成してなることを特徴とする請求項 20 記載の多結晶シリコンの製造方法。

10

28. 反応炉内にあらかじめシリコン種結晶を投入し、該種結晶上にシリコンを晶出させることを特徴とする請求項 20 記載の多結晶シリコンの製造方法。

29. 該反応により内面がCVDシリコンコーティングされた反応炉を繰り返し使用し、該反応炉内壁の付着シリコンを種結晶として活用することを特徴とする請求項 20 記載の多結晶シリコンの製造方法。

15

30. 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン熔融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、冷却固化することを特徴とする高純度シリコンの製造方法。

20

31. シリコンをシリコン保持槽に導いた後、溶解ガスの脱ガスを行うようにした請求項 30 に記載の高純度シリコンの製造方法。

25

32. 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン熔融温度以上に保持さ

れたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に単結晶製造装置にて単結晶シリコンとして取り出すことを特徴とする高純度単結晶シリコンの製造方法。

33. 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に冷却槽に送り徐令して多結晶シリコンとする事を特徴とする高純度シリコンの製造方法。

34. 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に融体シリコンを急激に飛散させ半急冷して粒状シリコンとする事を特徴とする高純度シリコンの製造方法。

35. 塩化亜鉛と四塩化珪素ガスとの反応を 1000℃から 1500℃で行うことを特徴とする請求項 30 記載の高純度シリコンの製造方法。

36. 融体シリコン保持槽は底部が貫通した二室からなっており、片方が反応部に接続され、片方が減圧雰囲気中に接続されてなり、反応部にて生成したシリコンが融体シリコン保持槽の反応部に集積され、連続的に該保持槽の減圧部に移動して脱ガスが行われる様にしたことを特徴とする請求項 30 記載の高純度シリコンの製造方法。

37. 融体シリコン保持槽の底部からアルゴンガスを供給して融体シリコンの脱ガスと攪拌を行うことを特徴とする請求項 30 記載のシリコンの製造方法。

38. 反応部分の塩化亜鉛の一部を冷却液化して電解槽に送り、電解により塩素と亜



鉛に分離し、再使用することを特徴とする請求項 30 記載のシリコンの製造方法。

39. 反応ガス温度を炉壁より高温とし、実質的に反応部の内壁表面を固体シリコンで覆うことにより生成シリコンと内壁との反応を無くしたことを特徴とする請求項

5 30 記載の高純度シリコンの製造方法。

40. シリコン保持槽の温度コントロールを誘導加熱によって行い、保持槽内壁温度をシリコンの融点より低く保ちつつ、シリコン自体は融液で保持する様にしたことを特徴とする請求項 30 記載の高純度シリコンの製造方法。

10

41. 四塩化珪素を原料として高純度シリコンを製造するに当たり、1) 反応炉内塩化亜鉛ガス中で四塩化珪素と金属亜鉛を気相で反応させる工程と、2) 生成した金属シリコンを融液の状態でガスと分離し、3) 塩化亜鉛ガスの一部を分離し冷却して液状にする工程と、4) 液状の塩化亜鉛を電解して塩素ガスと溶融亜鉛を生成させる工程と、5) 生成した溶融亜鉛を加熱気化し、反応炉に送る工程と、6) 電解により発生した塩素ガスを組成シリコンと反応させて粗製四塩化珪素を生成する工程と、7) 該粗製四塩化珪素を蒸留精製する工程と、8) 精製四塩化珪素を気化して反応炉に送る工程とを含んで成ることを特徴とする高純度シリコンの製造方法。

15

42. 工程 2) と 3) の間に、金属シリコン中に含まれる反応ガスを脱離する工程を含む請求項 41 記載の高純度シリコンの製造方法。

20

43. 反応炉が旋回溶融炉であり、反応ガスが旋回中の雰囲気ガスによって旋回しながら反応を行う事によって、反応炉の側壁との接触を最小限とするようにしたことを

25 特徴とする請求項 41 記載の高純度シリコンの製造方法。

44. 反応温度が1300℃以上であり、反応により生成したシリコンが微細な粒子及び/又は液滴として下方に落下し、反応炉下方におかれシリコン融体保持槽に保持される様にしたことを特徴とする請求項 41 記載の高純度シリコンの製造方法。

5

45. 生成した熔融シリコン中のガス成分の離脱を融体シリコン中へアルゴンガスを通して行うことを特徴とする請求項 41 記載の高純度シリコンの製造方法。

46. 塩化亜鉛の電解を補助電解質無しに電解を行うことを特徴とする請求項 41 記載  
10 の高純度シリコンの製造方法。

47. 塩化亜鉛の電解により電解槽の上方から塩素ガスを、下方から熔融亜鉛を取り出すようにしたことを特徴とする請求項 41 記載の高純度シリコンの製造方法。

15 48. 電解により発生した塩素ガスを高温のまま原料金属珪素と反応させ粗四塩化珪素とし、粗四塩化珪素を常温にて液化・貯蔵し、しかる後蒸留精製して原料四塩化珪素として使用し、発生した塩素ガスをガス状或いは液化して貯蔵することを不要としたことを特徴とする請求項 41 記載の高純度シリコンの製造方法。

20 49. 四塩化珪素と亜鉛を気相で反応させて固体ないし液体のシリコンと気体塩化亜鉛を得るシリコン製造用反応炉において、反応炉部とその下方にあるシリコン貯留部からなり反応炉に反応ガスの入り口と反応で生成した塩化亜鉛ガスの出口を有し、更に反応炉内に反応により生成した固体ないし液体シリコンを捕集する加熱機構を有する耐熱・導電性のトラップを有し、反応ガスの供給中或いは供給停止後に該トラップ  
25 をシリコンの熔融温度以上に加熱して生成したシリコンを液状として後シリコン貯留

部に送るようにしたことを特徴とするシリコン製造装置。

50. 反応炉部の下方にシリコン貯留部があり、反応炉部で溶解したシリコンは重力により貯留部に送られるようにしたことを特徴とする請求項 49 記載のシリコン製造

5 装置

51. 反応炉部の加熱温度が 910℃から 1500℃であり、その間の任意の温度に保持出来る温度制御機構を有することを特徴とする請求項 49 記載のシリコン製造装置。

52. 反応炉の内壁が石英ガラスを主とすることを特徴とする請求項 49 記載のシリコン製造装置。

10

53. 反応炉の内壁がタンタルであり、トラップ加熱時、内壁タンタルも同時に加熱するようにしたことを特徴とする請求項 49 記載のシリコン製造装置。

15

54. 反応炉が旋回炉であり、トラップが反応炉内壁内側に配置された網状体であることを特徴とする請求項 49 記載のシリコン製造装置。

55. 反応炉内に多孔性及び/又は網状体の金属が充填されてなることを特徴とする請求項 49 記載のシリコン製造装置。

20

56. トラップが反応炉に入れられた金属フィルター用多孔体焼結体であることを特徴とする請求項 49 記載のシリコン製造装置。

57. 耐熱・導電性のトラップがタンタル及び/又はモリブデンである請求項 49 記載

25

のシリコン製造装置。

58. 耐熱・導電性のトラップの加熱を誘導加熱により行うことを特徴とする請求項 49 記載のシリコン製造装置。

5 59. 耐熱・導電性のトラップの加熱をトラップへの直接通電により行うことを特徴とする請求項 49 記載のシリコン製造装置。

60. 四塩化珪素と亜鉛を気相で反応させて固体ないし液体のシリコンと気体塩化亜鉛を得るシリコンの製造において、該反応を行う反応炉内に反応で生成した固体ないし液体シリコンを捕集する耐熱・導電性のトラップを設置し、反応ガスの供給中或いは供給停止後該トラップをシリコンの熔融温度以上に加熱して該生成シリコンを液状として収集回収するようにしたことを特徴とするシリコンの製造方法。

10

61. 反応温度が 910℃から 1500℃であることを特徴とする請求項 60 記載のシリコンの製造方法。

15

62. 雰囲気ガスが塩化亜鉛であることを特徴とする請求項 60 記載のシリコンの製造方法。

20 63. 亜鉛ガスの供給を四塩化珪素に対する化学量論量より過剰とすることを特徴とする請求項 60 記載のシリコンの製造方法。

64. トラップの加熱温度を 1410 から 1500℃とすることを特徴とする請求項 60 記載のシリコンの製造方法。

65. 貯留部内で生成シリコンを 1410℃以下で保持することを特徴とする請求項 60 記載のシリコンの製造方法。

5 66. 貯留部からのシリコンの排出の前に貯留シリコンを加熱融体とし、脱ガスを行  
ってから、外部に取り出すことを特徴とする請求項 60 記載のシリコンの製造方法。

67. 反応により生成した塩化亜鉛は系外に取り出して、電解により塩素と亜鉛ガス  
とに分解し塩素は四塩化珪素生成に、亜鉛は反応ガスとして反応炉部に戻し再循環す  
ることを特徴とする請求項 60 記載のシリコンの製造方法。

10

68. 供給ガスを予熱してから反応炉へ供給することを特徴とする請求項 60 のシリコ  
ンの製造方法。

15 69. 四塩化珪素と亜鉛とを反応炉内において気相反応を行わせしめ高純度シリコン  
を製造する方法において、反応温度をシリコンの融点より低くするとともに、反応中  
にシリコンを大気に接触させることなく、生成するシリコンを塊状又は溶融状として  
得ることを特徴とする高純度シリコンの製造方法。

図 1

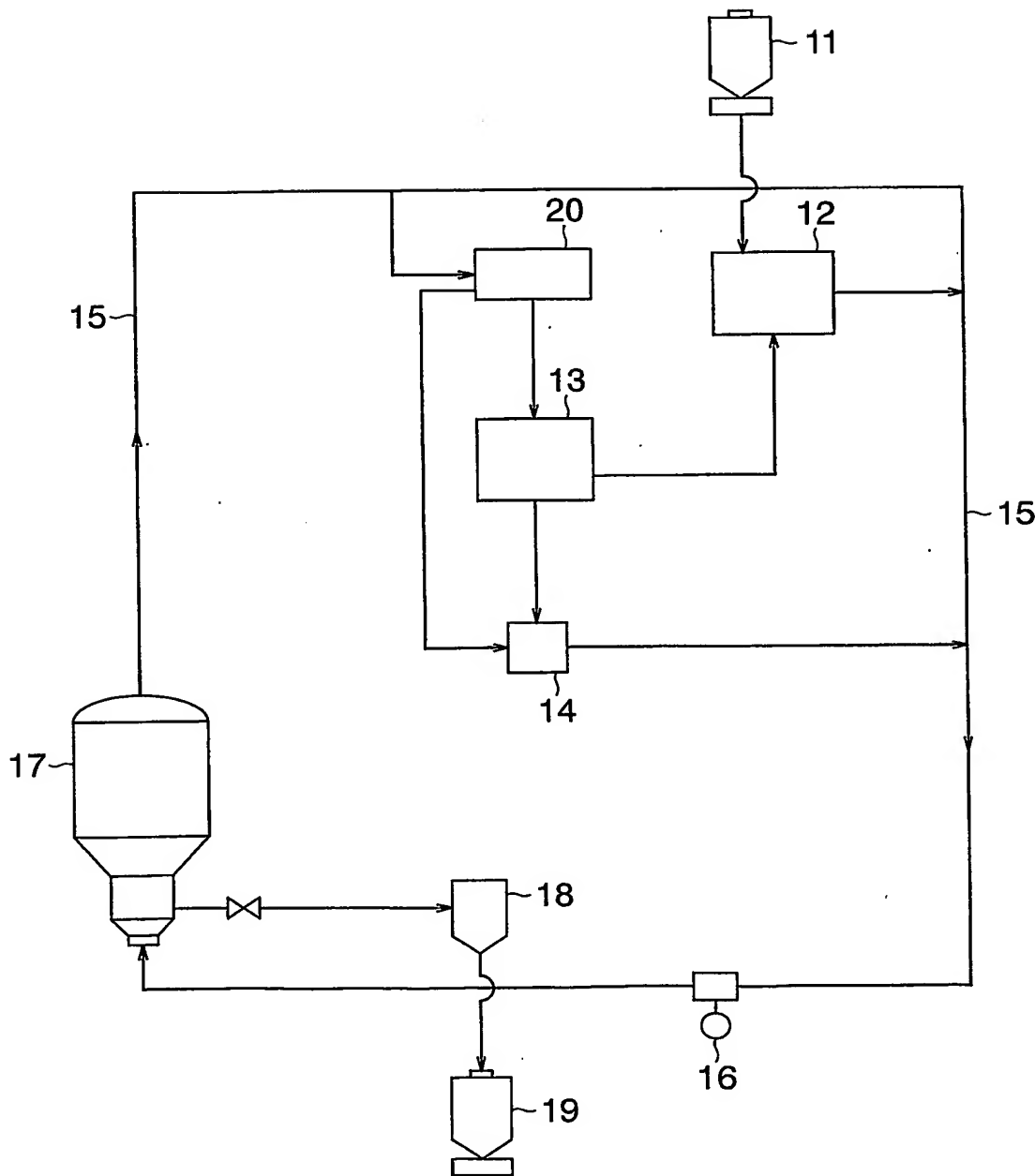


図 2

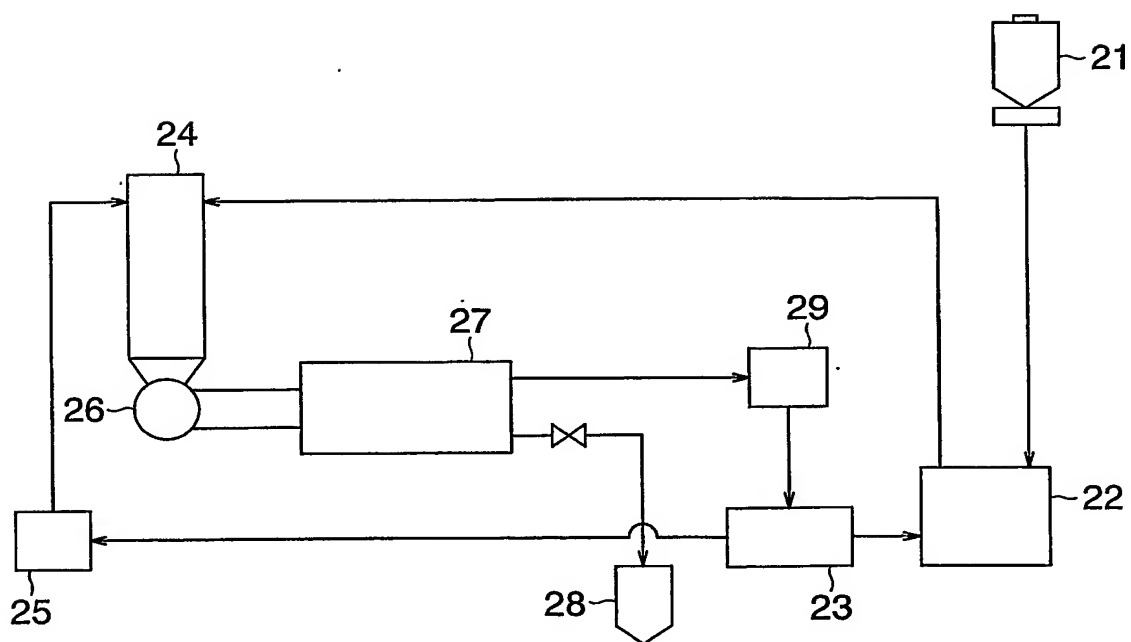


図 3

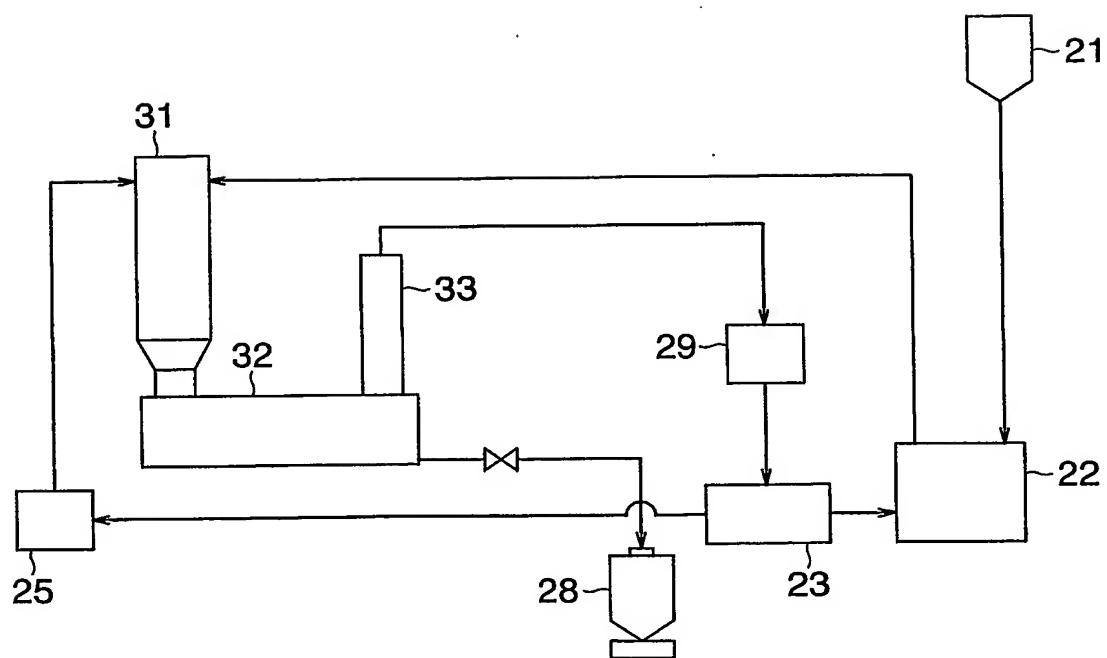




图 4

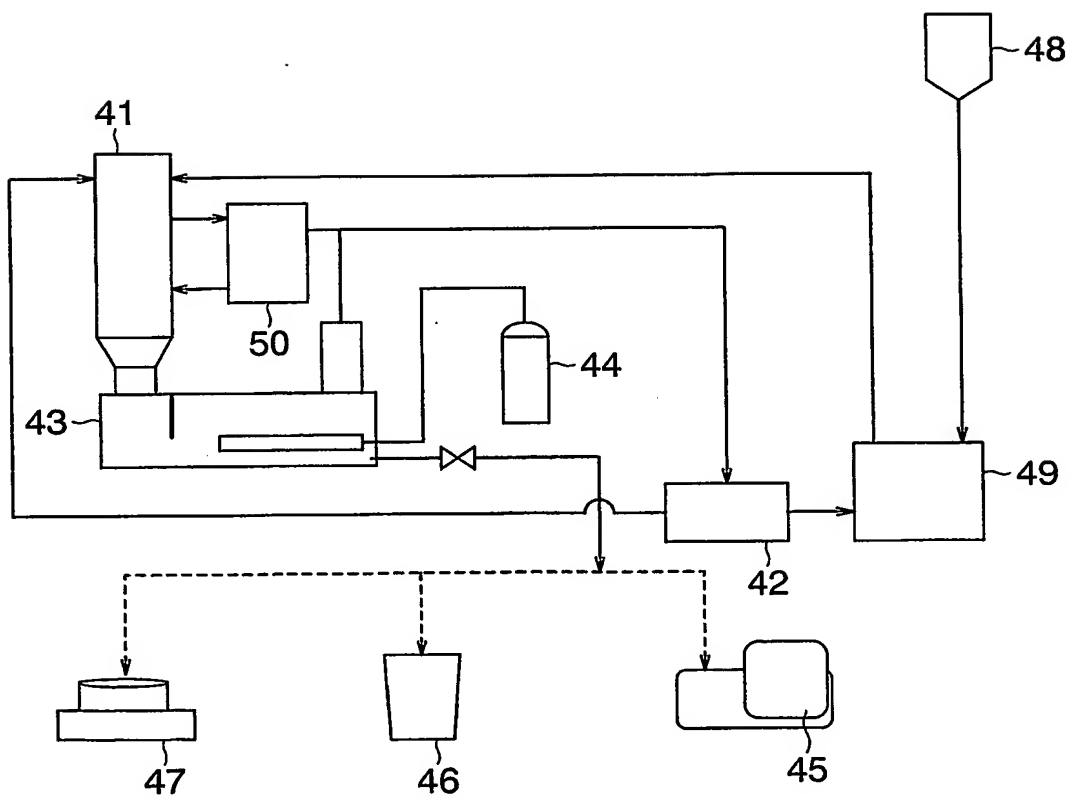


図 5

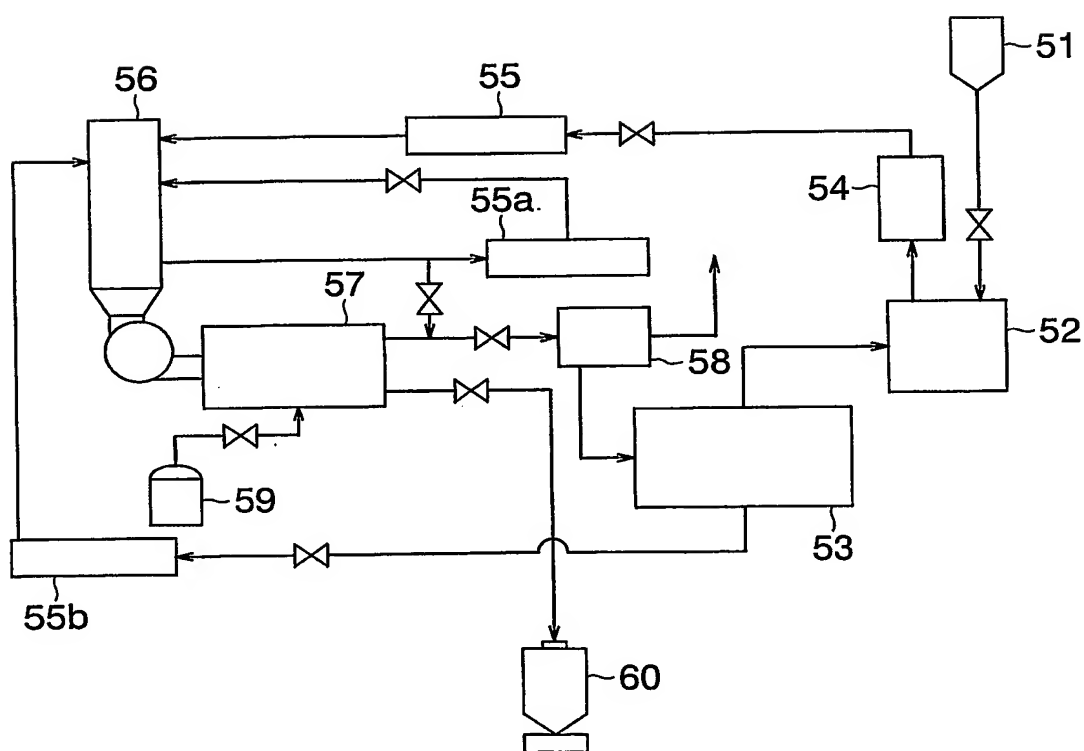


図 6

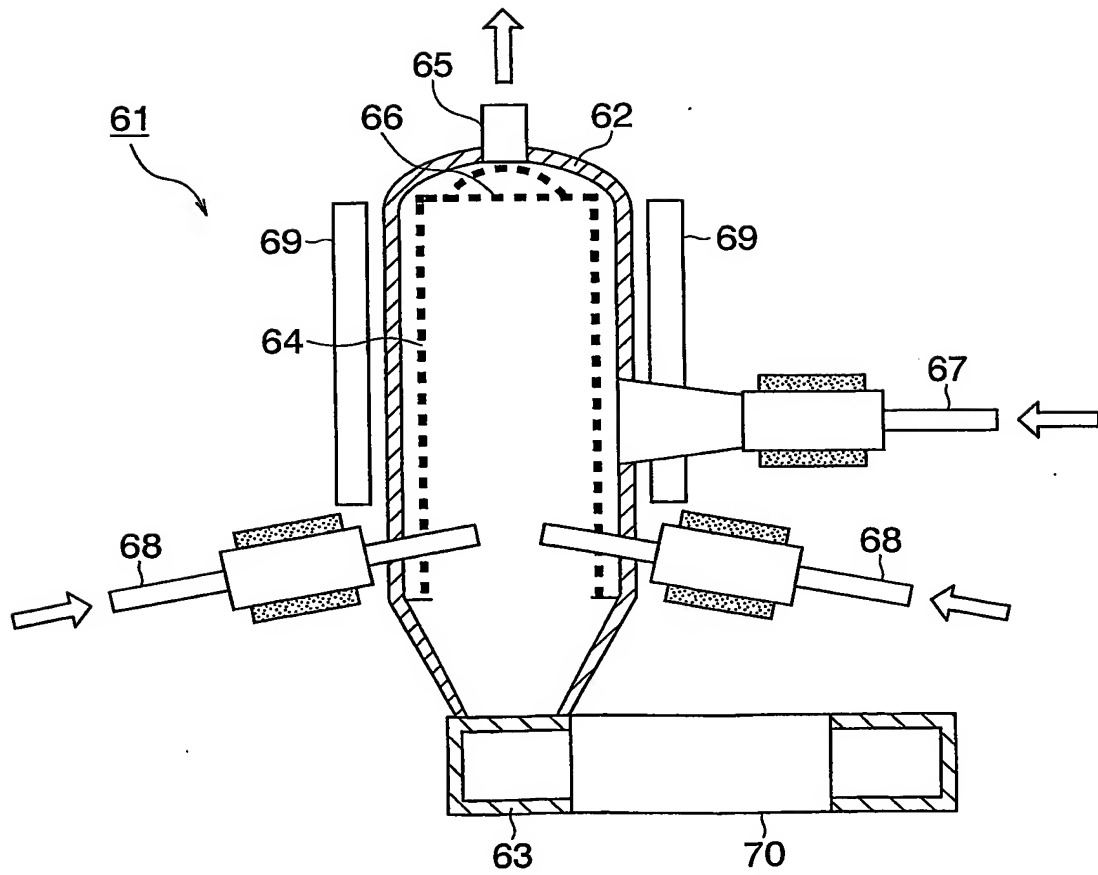


図 7

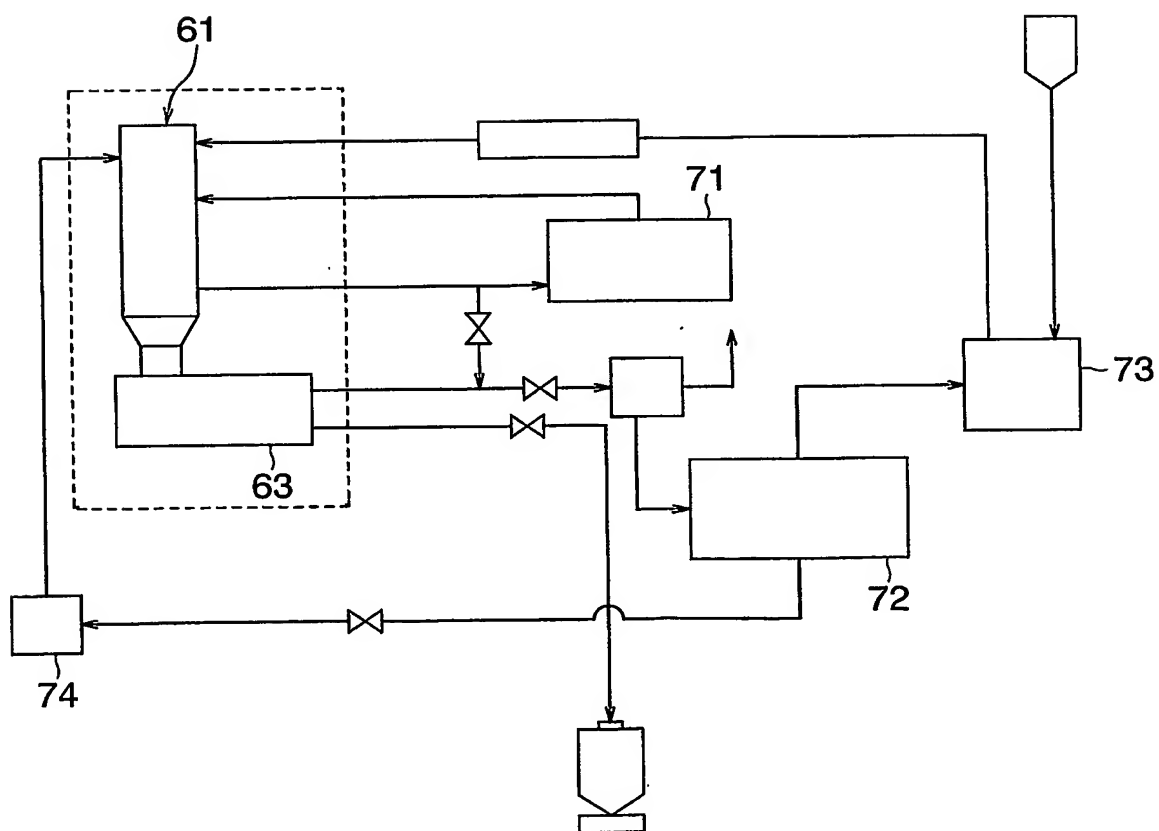


図 8

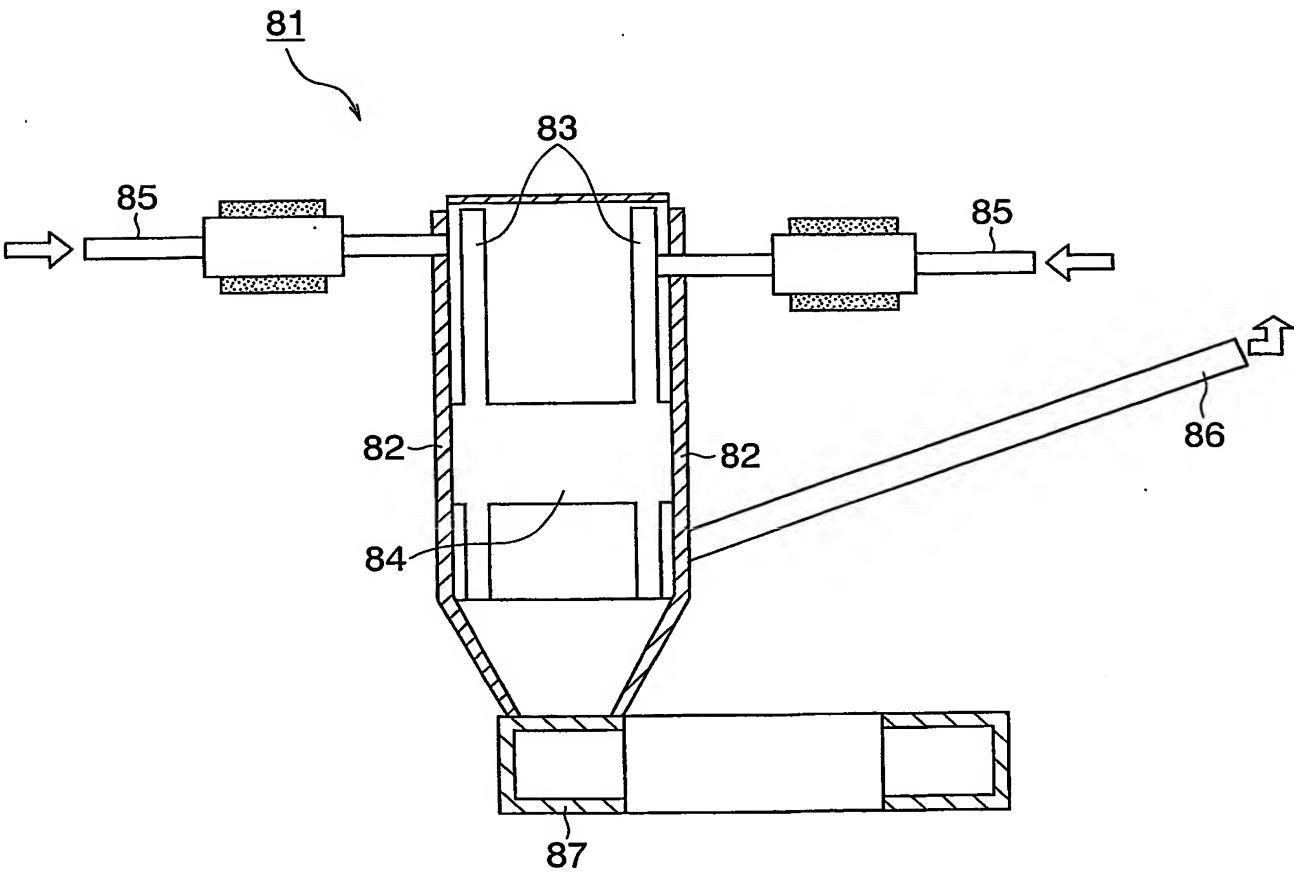
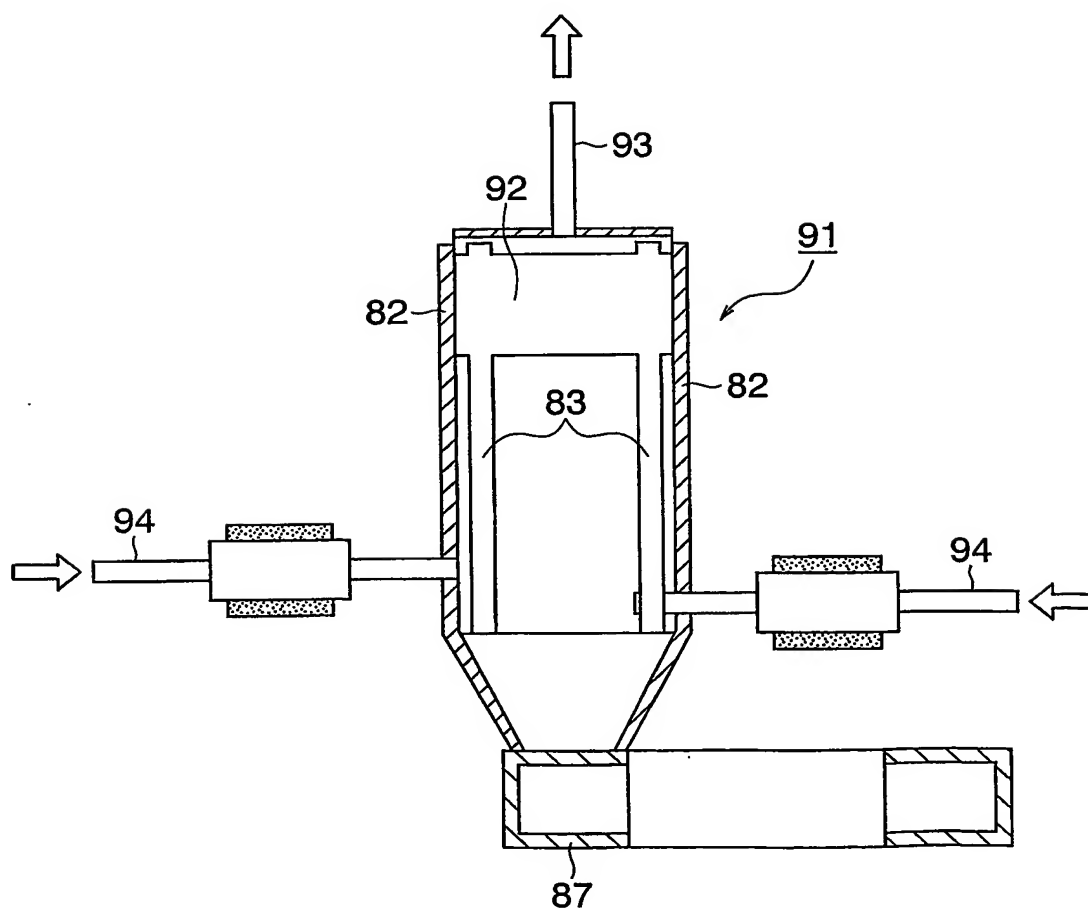


図 9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11656

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/035

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-242016 A (Takayuki SHIMAMUNE), 03 December, 2003 (03.12.03), Claims; page 3, right column, lines 49 to 50 (Family: none)	1-9
P, X	JP 2003-95633 A (Yutaka KAMAIKE), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims (Family: none)	1, 8
X A	D.A. SEIFERT, PILOT-SCALE DEVELOPMENT OF THE ZINC REDUCTION PROCESS FOR PRODUCTION OF HIGH- PURITY SILICON, AICHE SIMPOSIUM SERIES, 1982, No.216, Vol.78, pages 104 to 115	1-5, 7, 30-35, 37-38, 69 6, 8-29, 36, 39-68

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 December, 2003 (16.12.03)

Date of mailing of the international search report  
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11656

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claims 1-9 relates to a process for producing silicon through a vapor-phase reaction of silicon tetrachloride and zinc, wherein silicon is deposited on seed crystals in a reaction furnace of 910°C or higher so as to obtain crystalline silicon.

The invention of claims 10-19 relates to a process for producing silicon through a vapor-phase reaction of silicon tetrachloride and zinc, wherein silicon melts are aggregated so as to obtain molten silicon.

The invention of claims 20-29 relates to a process for producing a high-purity silicon through a vapor-phase reaction of silicon tetrachloride and zinc, (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11656

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

wherein silicon is precipitated, melted and cooled to thereby obtain silicon.

The invention of claims 30-40 relates to a process wherein silicon tetrachloride and zinc are reacted with each other in an atmosphere of zinc tetrachloride, led into a retention tank of melting temperature or higher and cooled so as to effect solidification. The invention of claims 41-48 relates to a process for producing silicon, involving specified processes for producing zinc chloride and silicon tetrachloride. The invention of claims 49-68 relates to an apparatus for silicon production comprising a trap capable of collecting silicon formed by reaction and a process for producing silicon with the use of the production apparatus. The invention of claim 69 is directed to a method of reacting silicon tetrachloride with zinc wherein the reaction is conducted at a temperature lower than the melting point of silicon, while avoiding contact of the silicon with atmospheric air, thereby obtaining silicon.

It does not appear that between these inventions, there exists a technical relationship involving "special technical features".

Therefore, the requirement of unity of invention is not satisfied.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B 33/035

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B 33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-342016 A (島宗孝之)2003. 12. 03, 特許請求の範囲、第3頁 右欄49-50行目参照 (ファミリーなし)	1-9
PX	JP 2003-95633 A (蒲池豊)2003. 04. 03, 特許請求の範囲参照 (ファ ミリーなし)	1, 8
X A	D. A. SEIFERT, PILOT-SCALE DEVELOPMENT OF THE ZINC REDUCTION P ROCESS FOR PRODUCTION OF HIGH-PURITY SILICON, AICHE SIMPOSIUM SERIES, 1982, No. 216, Vol. 78 p. 104-115	1-5, 7, 30-35, 37-38, 69 6, 8-29, 36, 39-68

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-9記載の発明は、四塩化珪素と亜鉛とを気相反応させてシリコンを製造する方法において、910℃以上の反応炉内で種結晶上にシリコンを析出させる結晶性シリコンを得る方法に関するものである。

請求の範囲10-19記載の発明は、四塩化珪素と亜鉛とを気相反応させてシリコンを製造する方法においてシリコン融体を凝集させて熔融シリコンを得る方法に関するものである。

請求の範囲20-29記載の発明は、四塩化珪素と亜鉛とを気相反応させて高純度シリコンを製造する方法において、シリコンを析出させ、熔融し、冷却することによってシリコンを製造する方法に関するものである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## 第II欄の続き

請求の範囲30-40記載の発明は、四塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素と亜鉛を反応させ、熔融温度以上の保持槽に導いて、冷却固化する方法に関するものである。請求の範囲41-48記載の発明は、特定の塩化亜鉛、四塩化珪素の製造方法を含むシリコンの製造方法に関するものである。請求の範囲49-68記載の発明は、反応により生成したシリコンを捕集するトラップを有するシリコンの製造装置およびその製造装置によるシリコンの製造方法に関するものである。請求の範囲69記載の発明は、四塩化珪素と亜鉛を反応させる方法において、反応温度をシリコンの融点以下とし、大気に接触させずにシリコンを得る方法である。

これらの間に、「特別な技術的特徴」を含む技術的な関係があるとは認められない。従って、単一性の要件を満たしていない。